

Hydrierende Spaltung von vernetzten Polymeren

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl. Ing. Arnd-Peter Rudolf

aus Schlüchtern

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Luft

Tag der Einreichung: 5.5.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 3.7.2000

Darmstadt 2000

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und die Anleitung zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. von Gentzkow gilt mein Dank für anregende Diskussionen und wertvolle Unterstützung.

Der Siemens AG danke ich für die Überlassung von Proben von verschiedenen Harzmaterialien.

Herrn Dipl.-Ing. Meyer-Dulheuer danke ich für die Durchführung zahlreicher GC/MS-Messungen.

Allen Angehörigen des Deutschen Kunststoff-Instituts danke ich für deren stete Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff-Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun in der Zeit von Oktober 1996 bis April 2000 angefertigt.

Inhalt

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Die Wirkungsweise von Tetralin als Wasserstoffdonor	10
3	Hydrogenolytischer Abbau eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes	12
3.1	Experimentelle Befunde	12
3.2	Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur	17
3.3	Reaktionen eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes bei der Hydrogenolyse	24
3.4	Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte	31
4	Hydrogenolytischer Abbau eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes	39
4.1	Experimentelle Befunde	39
4.2	Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur	44
4.3	Reaktionen eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes bei der Hydrogenolyse	48
4.4	Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte	51
5	Hydrogenolytische Spaltung eines mit Tetrabrombisphenol-A flammwidrig eingestellten Epoxidharzes	54
6	Hydrierende Spaltung eines mit Kohlefasern verstärkten Epoxidharzes	56
7	Hydrogenolytischer Abbau eines vernetzen Phenol-Formaldehyd-Harzes	58
7.1	Experimentelle Befunde	58
7.2	Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur	61

7.3	Reaktionen eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes bei der Hydrogenolyse	63
7.4	Analyse der Abbauprodukte	65
8	Spaltung eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters	71
8.1	Experimentelle Befunde	71
8.2	Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur	73
8.3	Reaktionen eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters bei der Spaltung	75
8.4	Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte	79
9	Hydrogenolytischer Abbau eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes	82
10	Hydrogenolytischer Abbau von anderen vernetzten Polymeren	85
11	Diskussion	87
12	Experimenteller Teil	89
12.1	Herstellung der Modellharze	89
12.2	Synthese von 7H-Benz[de]anthracen	91
12.3	Instrumentarium	92
12.4	Bestimmung von Glührückständen	93
12.5	Technische Harze	93
13	Zusammenfassung	96
14	Literatur	100

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Kunststoffe sind heute aus keinem Bereich des täglichen Lebens mehr wegzudenken. Ihr günstiger Preis, die einfache Verarbeitung und ihr breites Spektrum an Materialeigenschaften führten dazu, daß sie beispielsweise Holz und Metalle aus vielen Anwendungen verdrängt haben. Daher ist es nicht überraschend, daß die Gesamtproduktion an Kunststoffen in Westeuropa, die 1997 über 30 Mio Tonnen betrug, in den letzten Jahren eine durchschnittliche Steigerung von jeweils 3-4 % aufweist (Abb. 1.1)¹⁾.

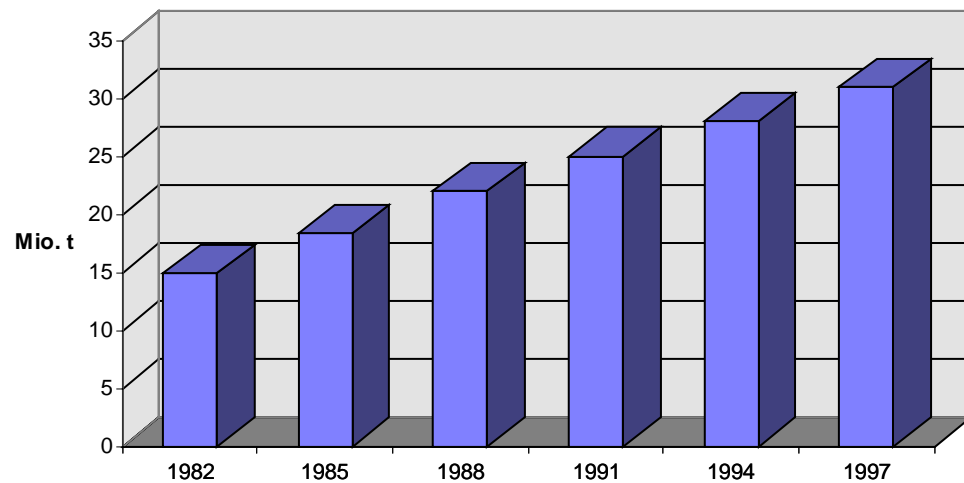


Abb. 1.1. Entwicklung der Kunststoffproduktion in Westeuropa¹⁾.

Duroplastische Materialien machen dabei etwa 10 % der gesamten Kunststoffproduktion aus²⁾. Aufgrund ihrer teureren Verarbeitung haben sie zwar ein etwas schwächeres Wachstum als die Thermoplaste; sie werden aber auch in Zukunft eine wichtige Rolle spielen, und zwar insbesondere da, wo hohe thermische und mechanische Anforderungen an die Werkstoffe gestellt werden.

Ihre Vorteile gegenüber thermoplastischen Kunststoffen liegen in den folgenden Bereichen:

- höhere Steifigkeit und Härte
- geringe Verformung bei Langzeitbelastung
- bessere Temperaturbeständigkeit
- geringe Wärmedehnung

In Tab. 1.1 sind die Mengen an Duroplasten zusammengestellt, die jährlich in Westeuropa verbraucht werden³⁾.

Tab. 1.1. Verbrauch an duroplastischen Kunststoffen in Westeuropa.

Kunststoff	Verbrauch in 1000 t/a
Alkydharze	340
Aminoharze	1705
Phenolharze	487
Epoxidharze	245
Polyesterharze	495

Im Zuge des gestiegenen Umweltbewußtseins wird zunehmend die Frage nach dem Verbleib der bei Erzeugung, Verarbeitung und Anwendung anfallenden Kunststoffabfälle gestellt, obwohl deren Anteil im Haus- und Gewerbemüll gewichts- wie volumenmäßig relativ gering ist (5-6 Gew.-%, bzw. ca. 15 Vol.-%)⁴⁾.

Zur sinnvollen Nutzung dieser Stoffe gibt es mehrere Ansätze, die sich in drei Gruppen einteilen lassen⁵⁾:

- Werkstoffliches Recycling
- Energetisches Recycling
- Rohstoffliches Recycling

Beim energetischen oder thermischen Recycling in Müllverbrennungsanlagen oder Blockheizkraftwerken wird der hohe Heizwert der Kunststoffe genutzt, um Öl zur

Heizung für die Anlagen einzusparen. Die Verbrennung der meist hochgefüllten Duroplaste bietet allerdings nur wenige Vorteile, da der inerte Füllstoffanteil von bis zu 70 % als Schlacke anfällt und seinerseits wieder entsorgt werden muß.

Beim werkstofflichen Recycling können thermoplastische Abfälle durch Regranulieren wieder in verarbeitbare Ausgangsmaterialien überführt werden. Dieses Verfahren liefert allerdings nur beim Einsatz von sortenreinen Kunststoffabfällen Produkte mit guter Qualität. Für duroplastische Kunststoffe ist dieser Weg wegen deren Unschmelzbarkeit nicht gangbar. Duroplaste können werkstofflich daher nur in Form des sogenannten Partikelrecyclings wiederverwertet werden. Dazu werden die Materialien gereinigt, gemahlen und nach der Partikelgröße fraktioniert. Dieses Recyclat wird dann in Anteilen von bis zu 15 Gew.-% thermo- oder duroplastischen Kunststoffen als hochwertiger Füllstoff zugemischt. Durch die Mengenbegrenzung auf 15 % können auf diese Weise aber nicht alle anfallenden Abfälle verwertet werden.

Beim rohstofflichen Recycling wird versucht, Kunststoffabfälle durch verschiedene chemische Verfahren wie Pyrolyse, Hydrolyse, Vergasung oder Hydrierung in wertvolle niedermolekulare Basischemikalien zu spalten.

Bei der Pyrolyse werden die Kunststoffe unter Sauerstoffausschluß erhitzt, wobei Pyrolysegas, -öl und -koks entstehen⁶⁾. Nachteilig ist dabei aber die geringe thermische Stabilität der erhaltenen Pyrolyseöle, durch die sich deren Aufarbeitung aufwendig gestaltet. Daher hat sich diese Methode zum Kunststoffrecycling bisher nur in Sonderfällen durchgesetzt.

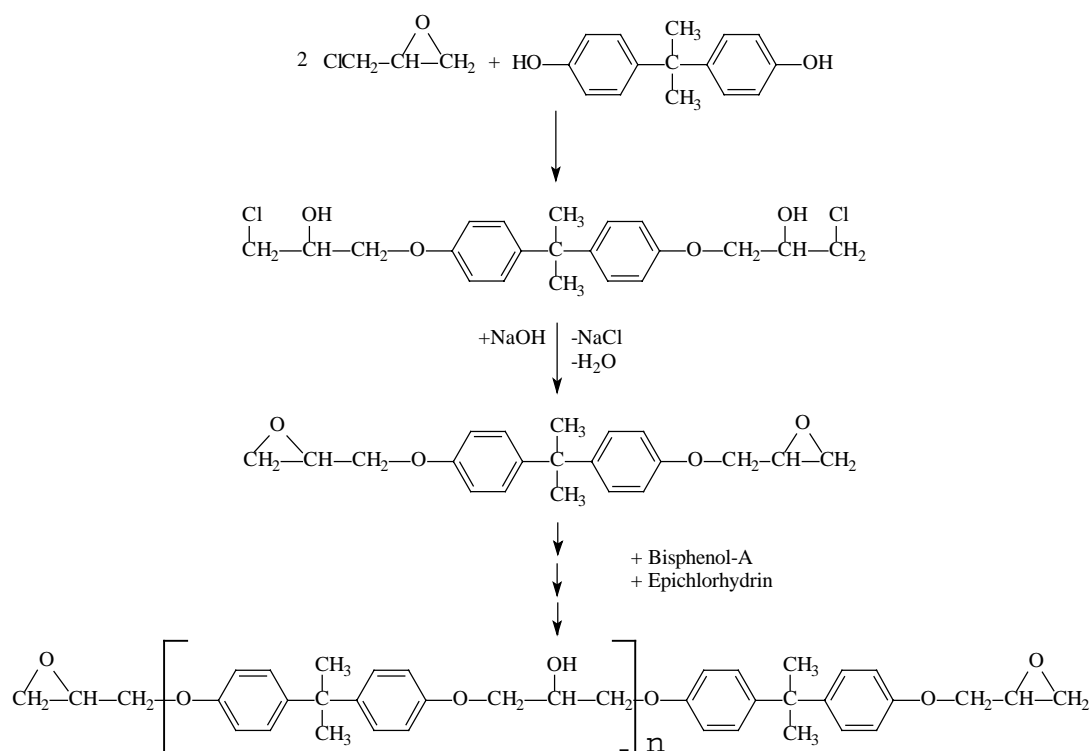
Bei der Hydrolyse⁷⁾ werden Kunststoffe mit überkritischem Wasser bei Temperaturen von 400 bis 500 °C und mehreren 100 bar Druck umgesetzt. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für Polykondensate, bei denen durch die Rückreaktion der Polykondensation die Wiedergewinnung der Monomeren möglich wird. Es können auch Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zugesetzt werden. Als Reaktionsprodukte werden dann Kohlendioxid und Wasser erhalten.

Die Vergasung von Kunststoffabfällen wird bei 1300 bis 1500 °C in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf durchgeführt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Synthesegas, Methan, Ethylen und Acetylen und ein geringer Rest Asche. Der Prozeß verläuft autotherm.

Zur Hydrierung⁸⁾ werden Kunststoffe bei 440 bis 480 °C und einem Druck von 150 bis 250 bar mit Wasserstoff umgesetzt. Dabei wird sogenanntes Syncrude oder künstliches Rohöl erhalten, das in Raffinerien aufbereitet werden kann. Die eingesetzten Kunststoffabfälle müssen dabei allerdings weitgehend frei von Halogenen und inerten Füllstoffen sein. Dieses Verfahren wird bereits seit mehreren Jahren verwendet.

Eine Alternative zur Hydrierung mit molekularem Wasserstoff stellt die Verwendung von Wasserstoffdonoren dar. In Analogie zum Pott-Broche-Verfahren⁹⁾ zur Verflüssigung von Steinkohle wurden bereits vor längerer Zeit Phenol-Formaldehyd-Kondensate¹⁰⁾ mit Tetralin als Wasserstoffüberträger bei einer Temperatur von 410 °C bis zu 98 Gew.-% in niedermolekulare tetralinlösliche Phenole gespalten.

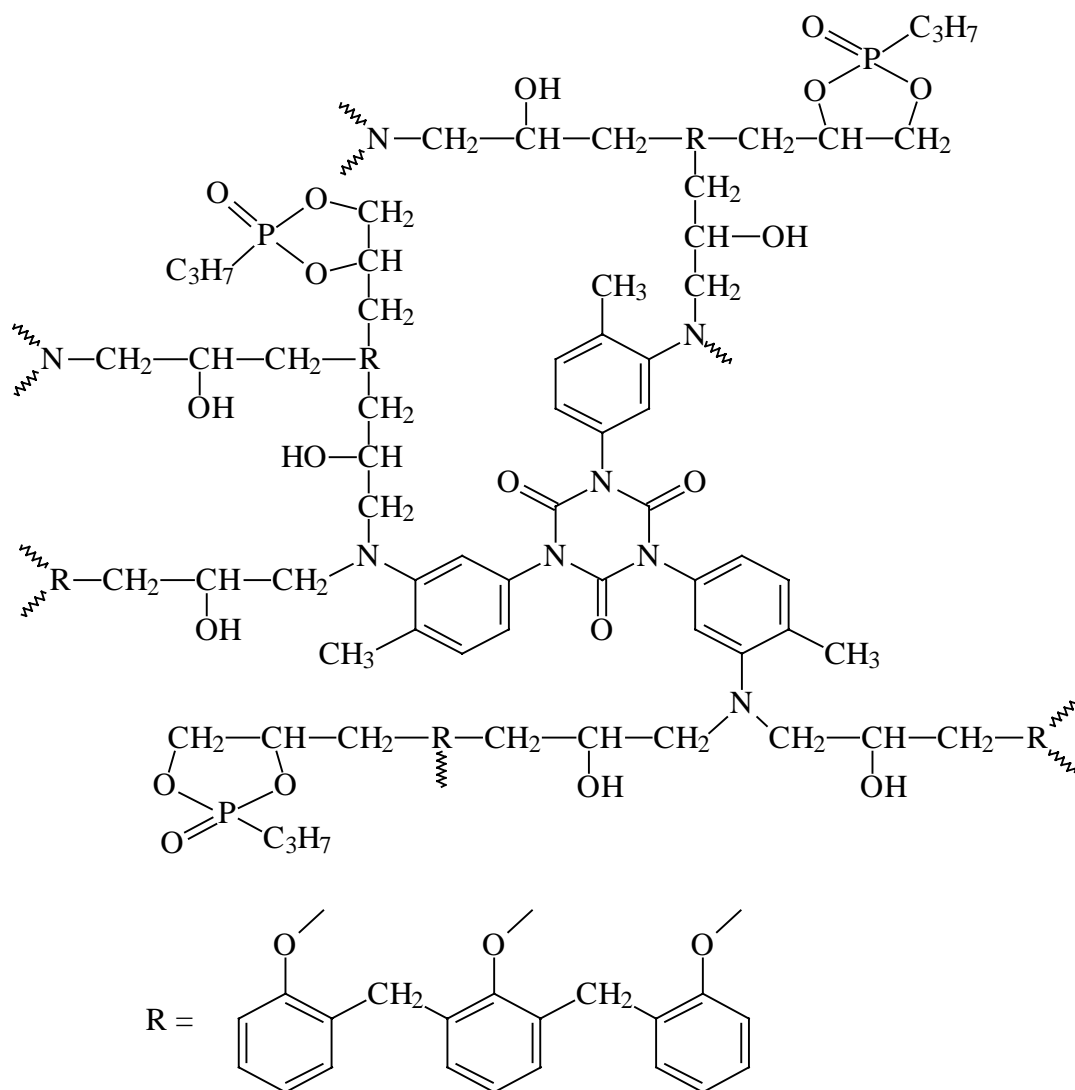
Es lag daher nahe, dieses Verfahren der hydrierenden Spaltung auch auf andere vernetzte Kunststoffe wie beispielsweise gehärtete Epoxidharze zu übertragen, deren Entwicklung auf Arbeiten von Schlack und Castan zurückgeht^{11,12)}. Die technisch wichtigsten Epoxidharze werden, wie in Schema 1.1 verdeutlicht, aus Epichlorhydrin und Bisphenol-A hergestellt.



Schema 1.1. Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol-A zu einem Epoxidharz.

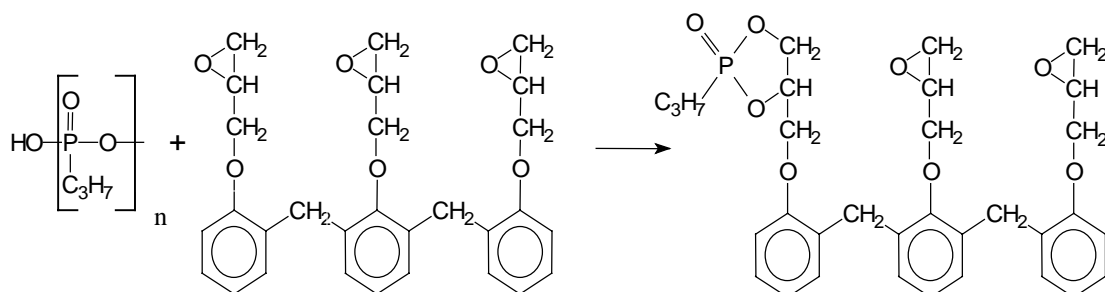
Im ersten Schritt wird hier der Epoxidring des Epichlorhydrin durch Phenoladdition geöffnet. In Gegenwart von Basen kann das so entstandene Chlorhydrin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff wieder in ein Epoxid umgewandelt werden, das dann mit weiterem Bisphenol-A und Epichlorhydrin zum Epoxidharz reagieren kann. Zur Vernetzung können Amine oder mehrbasige Carbonsäuren bzw. deren Anhydride verwendet werden. Der entstehende Kunststoff zeigt ein gutes Haftvermögen auf einer Vielzahl von Oberflächen, ausgezeichnete elektrische Eigenschaften und ein hohes Niveau der mechanischen Stabilität¹³⁾.

Als Beispiel für ein komplex aufgebautes und vernetztes Epoxidharz sind in Schema 1.2 die wesentlichen Strukturelemente eines halogenfrei flammwidrigen Leiterplattenmaterials¹⁴⁾ der Siemens AG dargestellt.



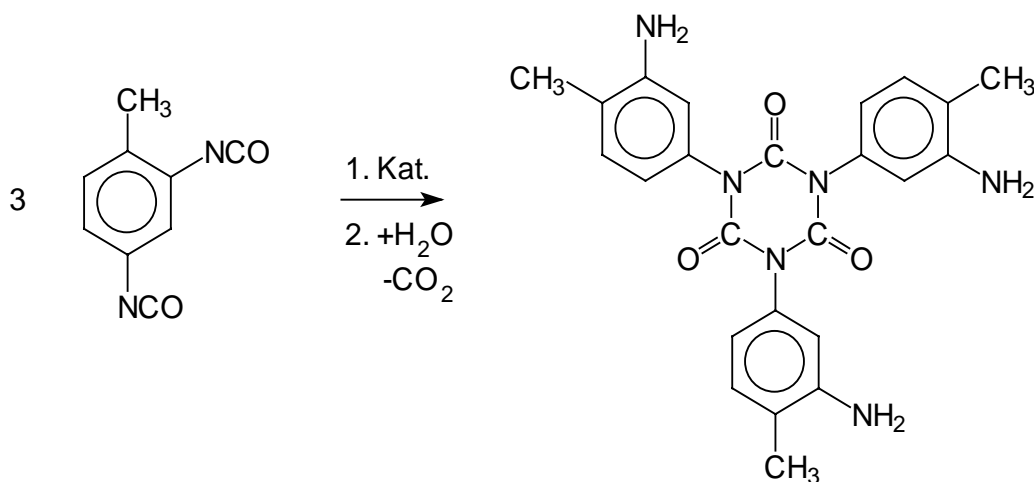
Schema 1.2. Struktur eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten phosphor-modifizierten Epoxidharzes.

Diese relativ komplizierte Struktur wird notwendig, um Leiterplattenmaterialien flammwidrig einzustellen. Dies kann zwar auch durch den Einsatz von halogenierten Komponenten wie Tetrabrombisphenol-A erreicht werden, doch spalten diese Verbindungen im Brandfall Halogenwasserstoffe ab oder können Dioxine bilden. Bei dem in Schema 1.2 gezeigten Material wird die Flammwidrigkeit sowohl durch die im Harzgerüst eingebauten Phosphonatgruppen als auch durch den hohen Stickstoffgehalt erreicht. Zu seiner Herstellung wird zunächst ein epoxidiertes Novolak durch Reaktion mit Polypropanphosphonsäure phosphormodifiziert (Schema 1.3).



Schema 1.3. Reaktion von Polypropanphosphonsäure mit epoxidiertem Novolak.

Dieser wird gehärtet mit sogenannten Polyaminoarylisocyanurat, das aus 2,4-Tolylendiisocyanat hergestellt wird (Schema 1.4).



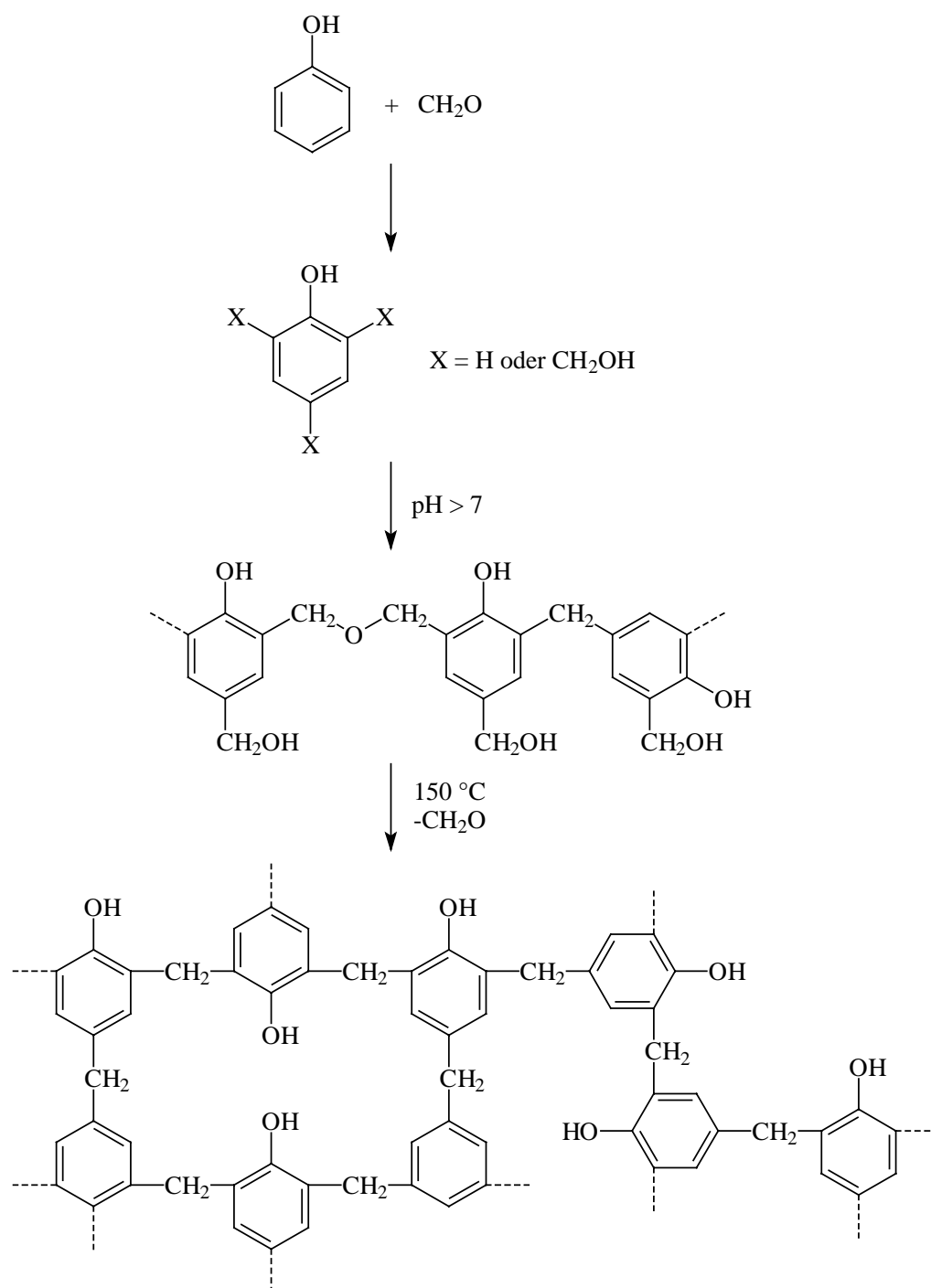
Schema 1.4. Herstellung von Polyaminoarylisocyanurat.

Das gehärtete Material stand sowohl gemahlen als auch in Form von kupferkaschierten Leiterplatten zur Verfügung. Daher bot sich die Möglichkeit zu untersuchen, ob das vorherige Entfernen des Kupfers und das anschließende Mahlen der Leiterplatten überhaupt notwendig sind, um die hydrierende Spaltung erfolgreich durchzuführen.

Als weiteres technisch wichtiges Material wurden gehärtete ungesättigte Polyesterharze untersucht. Sie werden durch Copolykondensation¹⁵⁾ von ungesättigten und gesättigten Dicarbonsäuren mit Dialkoholen hergestellt. Meist werden hierfür Ethylen-, Propylen- oder Butylenglycol und Phthalsäureanhydrid sowie Maleinsäureanhydrid als ungesättigte Komponente verwendet. Die erhaltenen Polyester können dann über die Doppelbindung der ungesättigten Dicarbonsäure mit einem Härter, meist Styrol, in einer Copolymerisation vernetzt werden. Die entstehenden Harze besitzen hohe Steifheit und Härte, Transparenz und gute Witterungsbeständigkeit.

Als Beispiel aus der Gruppe der Aminoplaste wurden Melamin-Formaldehyd-Harze der hydrierenden Spaltung unterworfen. Sie werden hergestellt durch Addition¹⁶⁾ von Formaldehyd an Melamin, wobei zunächst wasserlösliche Methylolmelamine gebildet werden, die dann durch Polykondensation räumlich engmaschig vernetzen. Seine hohe Kriechstromfestigkeit prädestiniert dieses Material zur Verwendung als Schalter oder für elektrische Isolierteile. Bestimmte Melamin-Formaldehyd-Harze sind für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen und können als Eßgeschirr oder Beschläge für Kochgeschirr eingesetzt werden.

Darüberhinaus wurden auch ergänzende Abbauversuche mit einem Phenol-Formaldehyd-Kondensat durchgeführt. Die wichtigsten Schritte zur Bildung dieses ersten großtechnisch hergestellten, vollsynthetischen Kunststoffs^{17,18)} sind in Schema 1.5 dargestellt.



Schema 1.5. Bildung eines Resits aus Phenol und Formaldehyd.

Durch Addition von Formaldehyd an Phenol werden Methylolphenole gebildet, die schließlich unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd den sogenannten Resit-Zustand erreichen. Die Vorteile dieses Harzes liegen in der guten Temperaturbeständigkeit, der hohen Steifigkeit und Härte und im günstigen Preis.

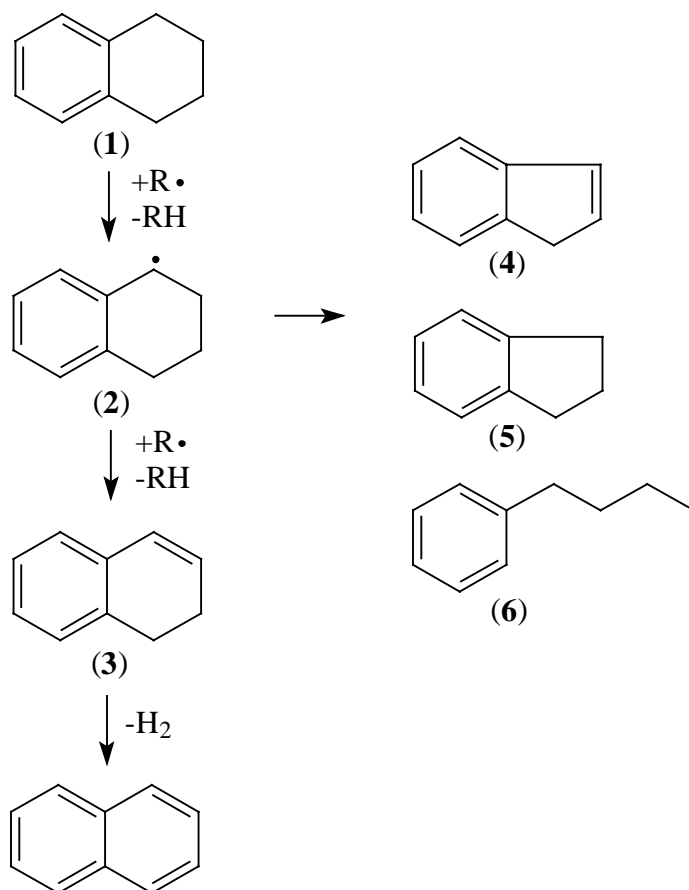
Ziel der Arbeit war es zu prüfen, ob die hydrierende Spaltung der hier vorgestellten Duroplaste möglich ist. Für eine technische Anwendung wäre es wünschenswert, die Reaktion bei möglichst niedrigen Temperaturen und Drücken sowie kurzen Reaktionszeiten durchzuführen. Daher wurden bei diesen Kunststoffen die Abbauversuche unter Variation von Reaktionstemperatur und -zeit durchgeführt, um diese Parameter zu optimieren. Zu diesem Zweck wurde auch nach möglichen Katalysatoren gesucht.

Im Hinblick auf die Wiederverwertung abgebauter duroplastischer Kunststoffe mußte auch der Analyse der erhaltenen Spaltprodukte besondere Beachtung geschenkt werden, was insbesondere mit Hilfe der Gaschromatographie geschah. Die Ergebnisse der Analytik sollten auch Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zulassen.

Angeichts der Tatsache, daß duroplastische Kunststoffe meist mit einem hohen Anteil an Füll- und Verstärkungsstoffen verwendet werden, wurde außerdem versucht, diese zum Teil sehr teuren Materialien unzerstört und in möglichst reiner Form zurückzugewinnen.

2 Die Wirkungsweise von Tetralin als Wasserstoffdonor

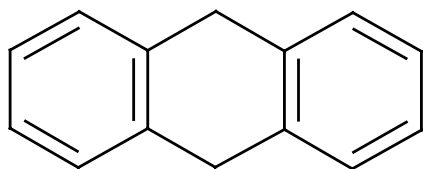
Die Wirkungsweise von Tetralin als Wasserstoffdonor wurde von Curran et al.¹⁹⁾ in Versuchen zur hydrogenolytischen Kohleverflüssigung untersucht. Vorgeschlagen wurde ein radikalischer Reaktionsmechanismus. Danach werden in der Kohle durch thermische Anregung bei etwa 350 °C die am wenigsten stabilen Bindungen homolytisch gespalten. Die so entstehenden freien Radikale stabilisieren sich durch Aufnahme von Wasserstoffatomen aus einem Donor-Molekül. Damit gelangt man zu niedermolekularen, tetralinlöslichen Spaltprodukten der Kohle. Tetralin geht dabei über die in Schema 2.1 gezeigten Zwischenstufen in Naphthalin über.



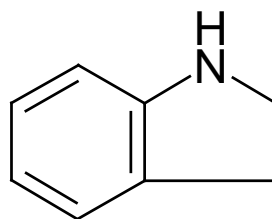
Schema 2.1. Rearomatisierung von Tetralin zu Naphthalin.

Der erste Schritt zur Dehydrierung von Tetralin (1) besteht im Angriff eines Radikals $R\cdot$ unter Bildung eines Tetralyl-Radikals (2). Unter weiterer Abgabe von Wasserstoff erfolgt dann dessen Rearomatisierung zu Naphthalin. Die intermediäre Bildung von Dialin (3), einem starken und deshalb labilen Wasserstoffdonor, ist

hierbei wahrscheinlich, konnte aber noch nicht experimentell nachgewiesen werden, da es nicht gelang, diese Verbindung gaschromatographisch von Tetralin zu trennen. In Nebenreaktionen, die insbesondere bei Temperaturen über 400 °C an Bedeutung gewinnen, können auch Inden (4), Indan (5) und n-Butylbenzol (6) gebildet werden. Diese Reaktionen sind unerwünscht, da sie ihrerseits Wasserstoff verbrauchen und dadurch den Wasserstofftransfer an die Kohlepartikel einschränken. Bei langen Reaktionszeiten wurde auch die Bildung von molekularem Wasserstoff beobachtet. Neben Tetralin wurden in der vorliegenden Arbeit als Wasserstoffüberträger 9,10-Dihydroanthracen (7) und Indolin (8) eingesetzt, die zu Anthracen bzw. Indol rearomatisieren können.



(7)



(8)

3 Hydrogenolytischer Abbau eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes

3.1 Experimentelle Befunde

Die ersten Abbauprobversuche wurden an einem mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharz durchgeführt, das im Laboratorium hergestellt wurde. Auf die Verwendung eines technischen Harzes wurde zunächst verzichtet, da diese stets Verarbeitungshilfsmittel enthalten, die zum einen die Abbaureaktion selbst beeinflussen könnten, zum anderen die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erschweren würden. Der Abbau wurde in einem 20 ml Bombenrohr durchgeführt. Dazu wurden 1 g einer Harzprobe, die zuvor in einer Siebmühle zerkleinert wurde ($d_K \leq 2 \text{ mm}$), zusammen mit 5 g Tetralin in ein Reagenzglas eingewogen und dieses in das Bombenrohr eingeführt. Als Heizung diente ein Autoklaven-Heizmantel. Die Temperatur wurde durch eine Regelaufomatik mit Thermoelement eingestellt und mit einem weiteren Temperaturfühler kontrolliert. Das Aufheizen auf 350 °C dauerte etwa 35 min. Als Reaktionsdauer wurde die Zeitspanne vom Erreichen der Soll-Temperatur bis zum Abschalten der Heizung definiert. Rühren oder Schütteln der Reaktionsmischung wäre zur besseren Durchmischung zwar wünschenswert gewesen, war aber mit dem vorhandenen Autoklaven technisch nicht zu realisieren. Aus Gründen der Sicherheit wurde der Tetralin-Dampfdruck p im Bombenrohr mit der folgenden empirischen Beziehung, die von 265 °C bis 446 °C gültig ist, abgeschätzt²⁰⁾:

$$\log p = A - \frac{B}{T + C}$$

$$A = 7.37894$$

$$B = 2064.9$$

$$C = 252$$

$$T \text{ in } ^\circ\text{C}, p \text{ in Torr}$$

Der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur konnte nun mit obiger Gleichung ermittelt werden:

T in °C	300	320	340	360	380	400	420
p in bar	5.59	7.57	10.03	13.04	16.68	21.01	26.10

Nach einer Abkühlperiode von etwa 6 h wurde das Bombenrohr geöffnet. Dabei zeigte sich, daß nur ein geringer Restdruck vorhanden war, der aufgrund der apparativen Voraussetzungen nicht zu quantifizieren war und wahrscheinlich von Wasserstoff, Methan und Propen herrührte.

Die tetralinunlöslichen Bestandteile wurden nun durch eine getrocknete Fritte abgesaugt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. Der Umsatz zu löslichen Verbindungen wurde dann nach folgender Formel bestimmt:

$$\text{Umsatz in Gew. - \%} = 100 * \frac{M_g - M_u}{M_g}$$

M_g = Eingesetzte Harzmasse in g

M_u = Masse des unlöslichen Rückstandes in g

Um festzustellen, in welchem Temperaturbereich die Hydrogenolyse am besten durchgeführt werden kann, wurde zunächst die Abbautemperatur in Schritten von 10 °C in einem Bereich von 320 bis 410 °C variiert. Die Reaktionsdauer betrug dabei jeweils 5 h. Als Wasserstoffdonor wurde Tetralin verwendet. In Abb. 3.1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen graphisch dargestellt.

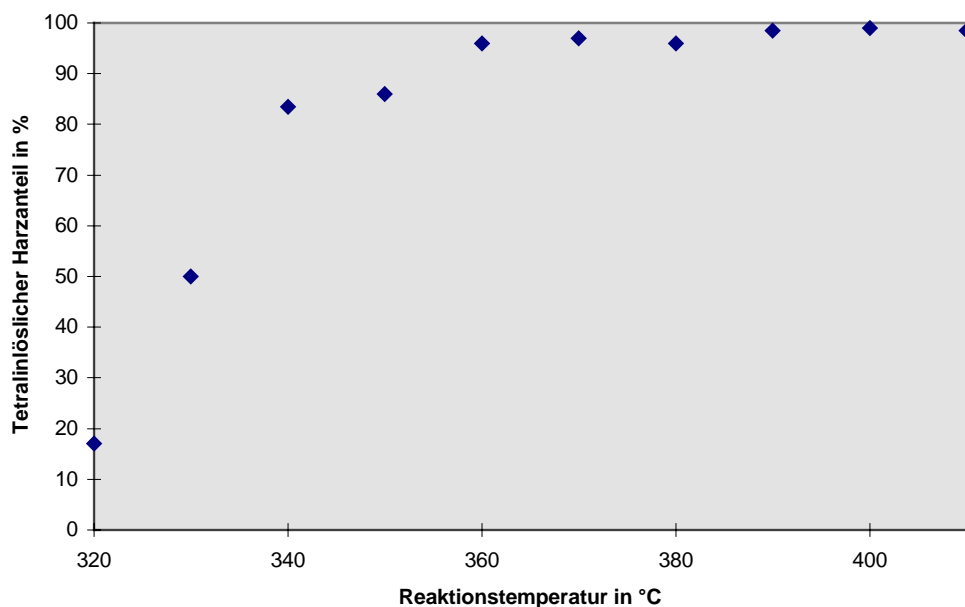


Abb. 3.1. Tetralinlöslicher Anteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionsdauer: 5 h; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Schon bei einer Abbautemperatur von 340 °C ließ sich das Epoxidharz zu 83.5 Gew.-% in tetralinlösliche Anteile spalten. Ab Temperaturen von 390 °C lag der Umsatz bei über 99 Gew.-%. Von 340 bis 360 °C bestand der unlösliche Rückstand zum überwiegenden Teil aus farblosen Nadeln, bei denen es sich nach MALDI-Massenspektrometrischer Analyse um Phthalsäureanhydrid handelte. Die Menge an unerwünschten verkohlten Rückständen lag bei allen Versuchen in einem Bereich von unter einem Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Harzmasse. Es ließ sich weiterhin feststellen, daß die Bildung dieser pechähnlichen Rückstände erst ab Temperaturen von etwa 360 °C stattfindet.

Die Reaktionszeit wurde optimiert, indem sie in einem Bereich von 1 bis 5 h variiert wurde. Als Reaktionstemperatur wurden hierfür 350 °C gewählt. Abb. 3.2 zeigt die Resultate dieser Untersuchung.

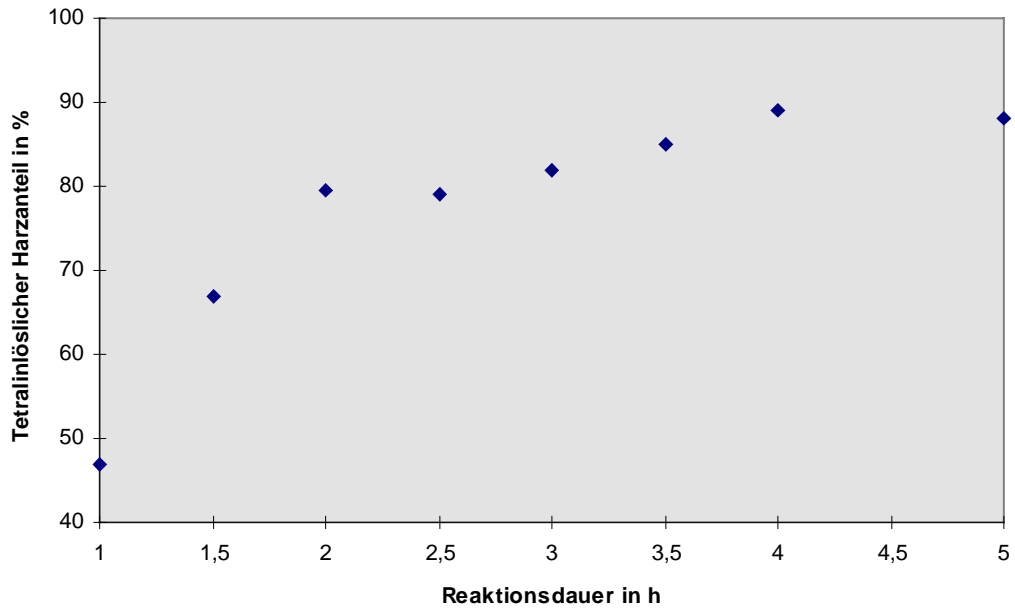


Abb. 3.2. Tetralinlöslicher Harzanteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei einer Abbautemperatur von 350 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Bei Reaktionszeiten von weniger als 2 h waren im Rückstand noch nicht vollständig desintegrierte Harzpartikel zu erkennen. Danach bestand der unlösliche Rückstand beinahe ausschließlich aus Phthalsäureanhydrid neben geringen Mengen an teerähnlichen Resten.

Um festzustellen, inwieweit die Abbauprodukte einer destillativen Aufarbeitung zugänglich sind, wurde das nach dem Öffnen des Bombenrohrs erhaltene Gemisch in einen Kugelrohrföfen gegeben. Bei einer Temperatur von 250 °C und 0,01 mbar wurden die flüchtigen Anteile abdestilliert und der Rückstand, eine bei Raumtemperatur feste Masse, ausgewogen. In Abb. 3.3 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefaßt.

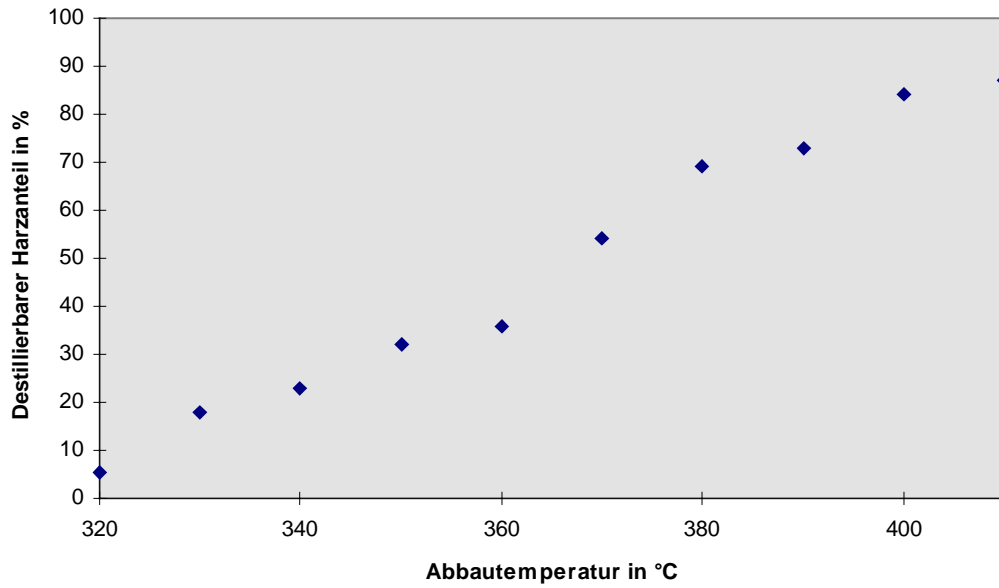


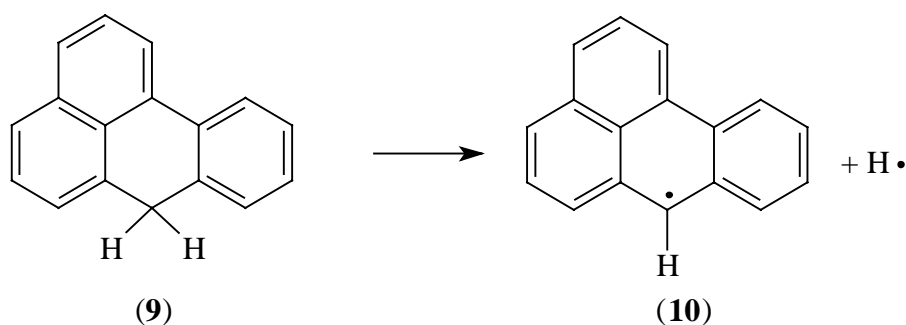
Abb. 3.3 Destillierbarer Anteil der Abbauprodukte eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes bezogen auf die eingesetzte Harzmasse; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

Obwohl die Harzmatrix bei einer Abbautemperatur von 360 °C beinahe vollständig in lösliche Verbindungen überführt wird, sind die Abbauprodukte nur zu 35 Gew.-% destillierbar. Dieser Anteil nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt bei 410 °C etwa 87 Gew.-%.

3.2 Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur

Im Hinblick auf eine technische Anwendung der hydrierenden Spaltung wäre es aus Kostengründen erwünscht, bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten zu können. Daher wurde mit verschiedenen Maßnahmen versucht, die Reaktion zu katalysieren.

Von Rüchardt et al.^{21,22)} wurde zur Transferhydrierung von α -Methystyrol mit 9,10-Dihydroanthracen zu Cumol und Anthracen als Katalysator 7H-Benz[de]anthracen (**9**) erfolgreich eingesetzt. Auch die Reaktionstemperatur der Transferhydrierung von C₆₀-Fullerenen zu C₆₀H₃₆ und C₆₀H₄₄ konnte durch den Einsatz dieses Stoffes von 350 auf 250 °C gesenkt werden²³⁾. Es handelt sich hierbei um eine Verbindung mit einer C-H-Bindungsenthalpie von $\Delta H_{\text{diss}} = 66 \text{ kcal/mol}$ (276.5 kJ/mol). Dieser extrem niedrige Wert ist durch die Resonanzstabilisierung des entstehenden 7H-Benz[de]anthryl-Radikals (**10**) zu erklären. 7H-Benz[de]anthracen ist daher in besonderer Weise zur Abgabe von Wasserstoff-Radikalen befähigt. Diese Reaktion ist in Schema 3.1 dargestellt.



Schema 3.1. Abspaltung eines Wasserstoff-Radikals aus 7H-Benz[de]anthracen.

In Gegenwart von anderen Wasserstoffdonoren wie Tetralin oder 9,10-Dihydroanthracen wird 7H-Benz[de]anthracen immer wieder zurückgebildet, so daß es nicht verbraucht wird.

Es schien daher aussichtsreich, diese Verbindung auch zur Katalyse der hydrierenden Spaltung von vernetzten Kunststoffen mit Tetralin zu verwenden. Die Synthese von 7H-Benz[de]anthracen erfolgte durch die Reduktion von Benzanthron mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid²⁴⁾.

Zu den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ansätzen wurden nun jeweils 0,5 g 7H-Benz[de]anthracen hinzugegeben, um dessen Einfluß auf die hydrierende Spaltung festzustellen. In Abb. 3.4 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

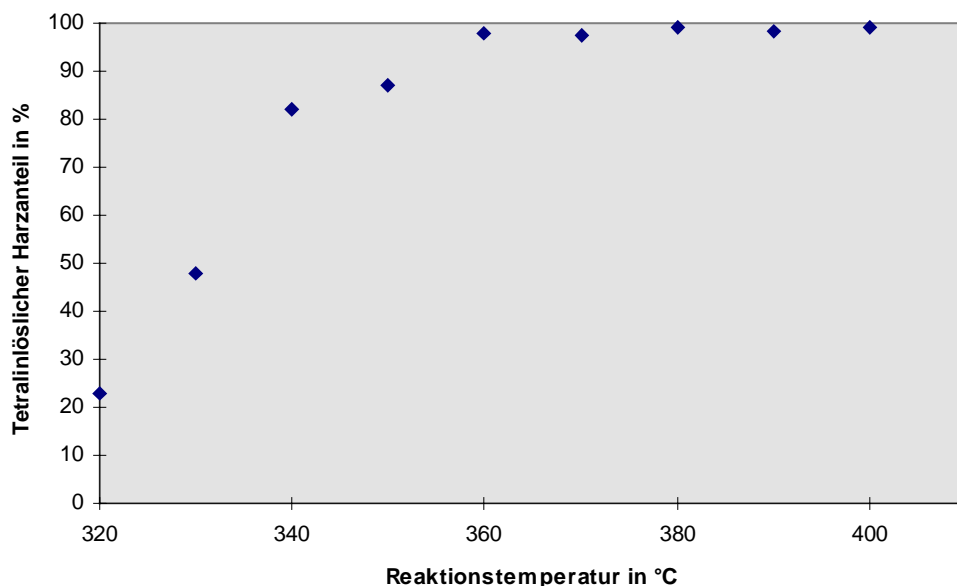


Abb. 3.4. Tetralinlöslicher Anteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Reaktionsdauer: 5 h; Wasserstoffdonor: 5 g Tetralin unter Zusatz von 0,5 g 7H-Benz[de]anthracen.

Der Vergleich des obigen Diagramms mit Abb. 3.1 macht deutlich, daß 7H-Benz[de]anthracen die hydrierende Spaltung nicht merklich beschleunigt.

Nickel wird bei der Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin als Katalysator eingesetzt. Es wurde deshalb versucht, durch Zusatz von 0,5 g Nickelpulver zum Reaktionsansatz den Wasserstofftransfer zur Harzmatrix und damit die hydrierende Spaltung zu beschleunigen. Es zeigte sich jedoch, daß weder die Reaktionstemperatur durch Nickel gesenkt noch die Reaktionszeit verkürzt werden konnte.

Eine andere Möglichkeit, die Hydrogenolyse bei milderen Bedingungen durchzuführen, sollte in der Variation des Wasserstoffdonors liegen. Aus der Literatur²⁵⁾ ist bekannt, daß Wasserstoffüberträger verschiedene Reaktivitäten besitzen. Zunächst wurde 9,10-Dihydroanthracen verwendet. Es wurde dabei analog zu den Versuchen mit Tetralin vorgegangen, d.h., 5 g 9,10-Dihydroanthracen wurden

zusammen mit 1 g gemahlenem Harz in einem Bombenrohr zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 dargestellt.

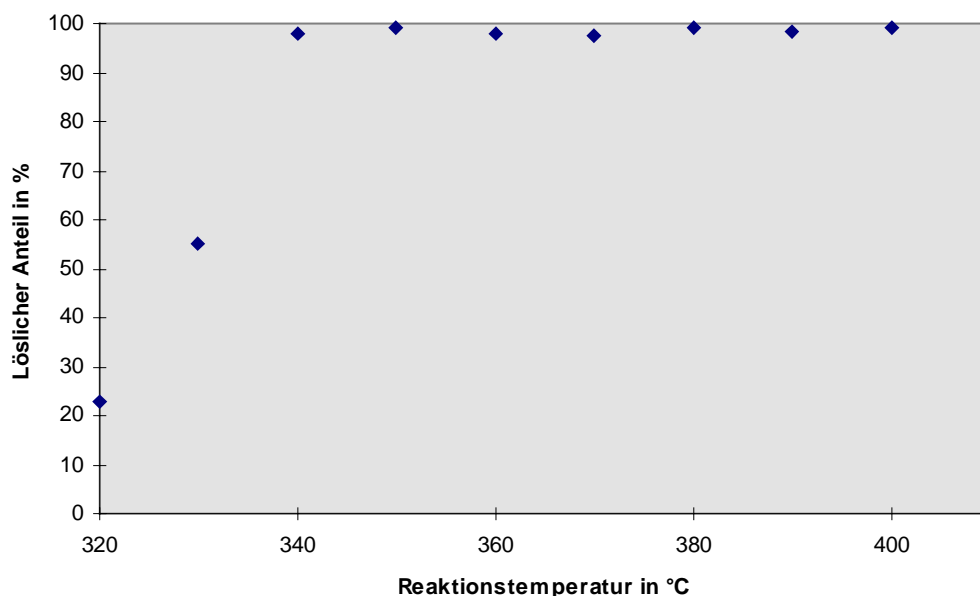


Abb. 3.5. Löslicher Anteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionsdauer: 5 h; Wasserstoffdonor: 9,10-Dihydroanthracen.

Auch durch den Einsatz dieses Wasserstoffdonors ließ sich die Reaktionstemperatur nicht senken. Da 9,10-Dihydroanthracen bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, mußten die Reaktionsprodukte in Tetrahydrofuran aufgenommen werden, um die unlöslichen Bestandteile absaugen und auswiegen zu können. Da auch Phthalsäureanhydrid in Tetrahydrofuran löslich ist, sind die löslichen Anteile bei 340 und 350 °C im Vergleich zu Abb. 3.1 höher.

Der Siedepunkt von 9,10-Dihydroanthracen liegt bei 315 °C. Es bot sich daher die Möglichkeit, die hydrierende Spaltung drucklos zu versuchen. Dazu wurden 5 g gemahlenes Epoxidharz zusammen mit 20 g 9,10-Dihydroanthracen in einem Kolben unter Rückfluß und Stickstoffatmosphäre erhitzt. Wie aus Abb. 3.6 zu sehen ist, sind bei einer Temperatur von 315 °C wesentlich längere Reaktionszeiten zur Harzspaltung erforderlich.

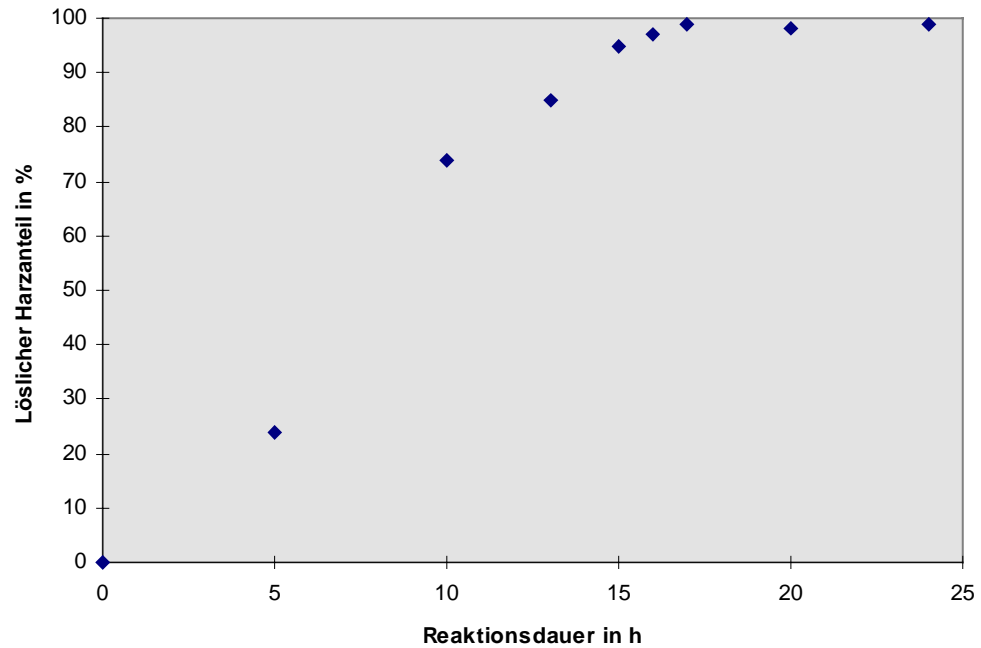


Abb. 3.6. Löslicher Anteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Wasserstoffdonor: 9,10-Dihydroanthracen; Abbautemperatur: 315 °C (unter Rückfluß).

Nach einer Reaktionszeit von 16 h konnte das Harz auch ohne Druckreaktor nahezu quantitativ in lösliche Produkte überführt werden. Verkohlte Rückstände traten unter diesen verhältnismäßig milden Abbaubedingungen nicht auf.

Als weiterer Wasserstoffdonor wurde Indolin eingesetzt. Nachdem die Verwendung von sowohl Tetralin als auch 9,10-Dihydroanthracen zu sehr ähnlichen Ergebnissen geführt hatte, sind die mit Indolin erhaltenen Resultate überraschend. Sie sind in Abb. 3.7 dargestellt.

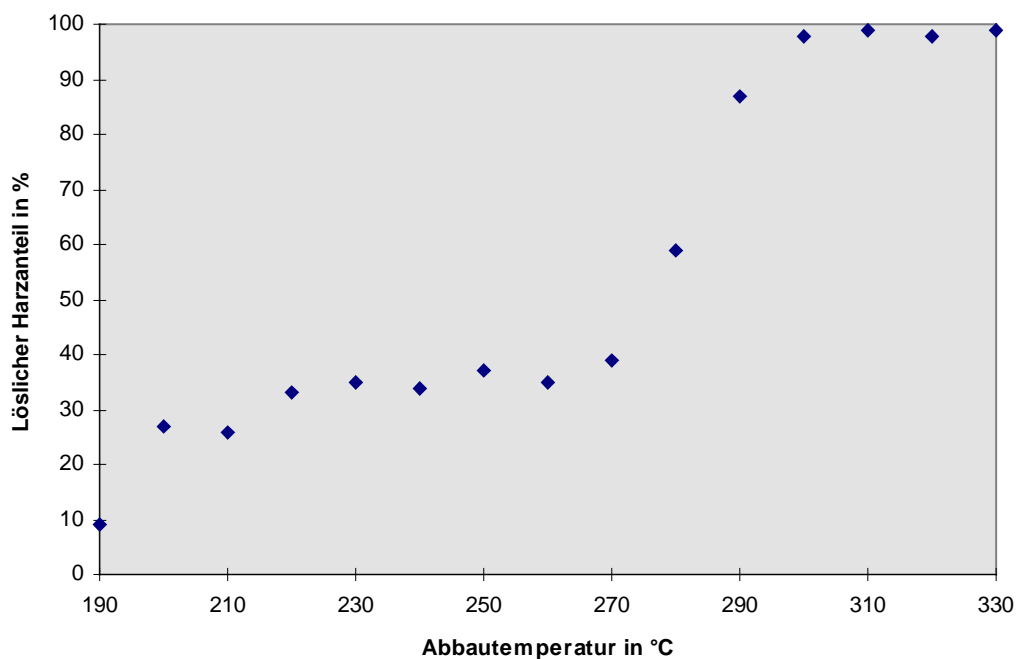


Abb. 3.7. Löslicher Harzanteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Wasserstoffdonor: Indolin; Reaktionszeit: 5 h.

Ein vollständiger Umsatz zu löslichen Abbauprodukten konnte mit Indolin bereits bei 300 °C erreicht werden. Die erhaltenen Lösungen waren zunächst klar und nicht dunkel gefärbt wie bei der Verwendung von Tetralin. Nach kurzen Stehen an der Luft färbte sich die Lösung allerdings rötlich. Außerdem setzte die Abbaureaktion schon bei Temperaturen von 200 °C ein, während mit den anderen Wasserstoffüberträgern bei Reaktionstemperaturen unter 300 °C noch keine Veränderungen an den Harzpartikeln festzustellen waren. Gaschromatographische Untersuchungen der durch den Abbau mit Indolin erhaltenen Produkte zeigten weiterhin, daß darin weder Indolin noch Indol vorhanden waren.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Aminogruppe des Indolins die milderen Abbaubedingungen ermöglicht. Um dies zu prüfen, wurden Abbaubersuche mit einem Gemisch aus 50 Gew.-% Tetralin und 50 Gew.-% Ethanolamin durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.8 dargestellt.

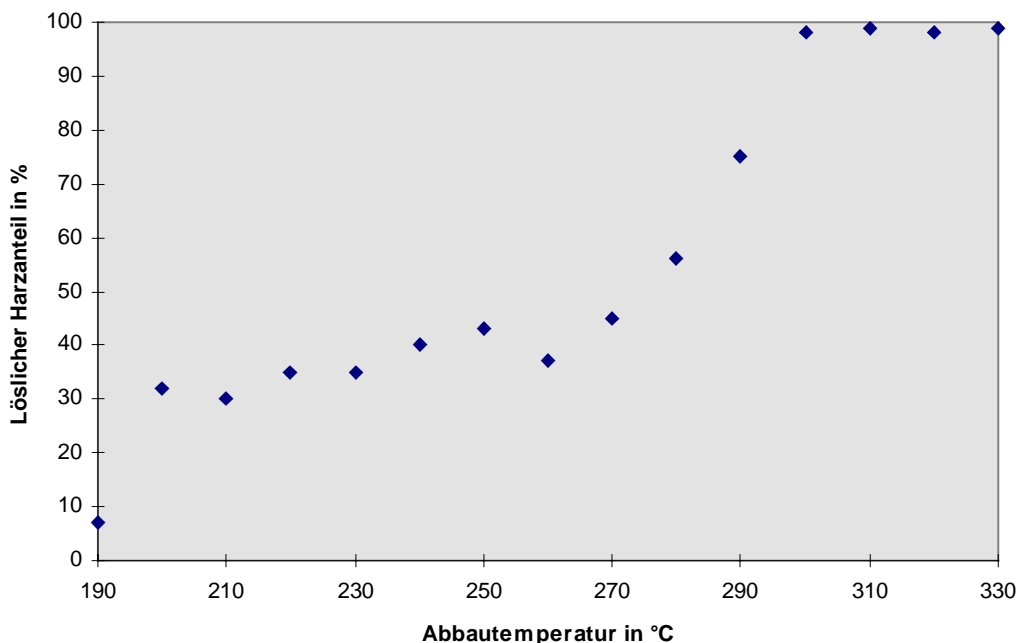


Abb. 3.8. Löslicher Harzanteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionszeit: 5h; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Es läßt sich erkennen, daß mit einem Gemisch von Tetralin und Ethanolamin ähnliche Ergebnisse wie bei der Verwendung von Indolin erhalten werden. Tetralin und Ethanolamin mischen sich bei Raumtemperatur nicht und bilden zwei Phasen, nach der Reaktion jedoch war nur noch eine Phase zu erkennen, und im Gaschromatogramm der Abbauprodukte war kein Ethanolamin mehr nachzuweisen. Die Reaktion verläuft in ähnlicher Weise auch mit Gemischen wie Tetralin/Octylamin oder Tetralin/Diethylamin.

Da Indolin Wasserstoffüberträger und Amin in einem Molekül ist, erscheint es für die hydrierende Spaltung sehr gut geeignet, allerdings ist sein Preis mit etwa 800 DM/kg für diese Anwendung zu hoch. Das Gemisch Tetralin/Ethanolamin ist daher vorteilhaft, weil Ethanolamin im Vergleich zu den meisten anderen niedermolekularen Aminen mit 170 °C einen relativ hohen Siedepunkt besitzt. Dadurch kann der Druck im Reaktionsgefäß niedrig gehalten werden.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit ist in Abb. 3.9 gezeigt.

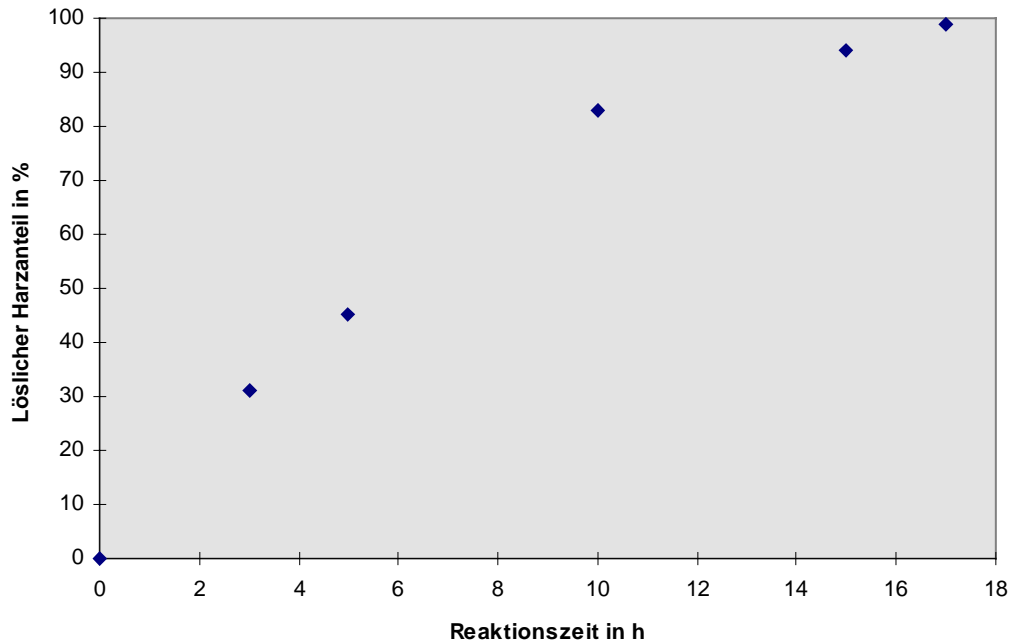
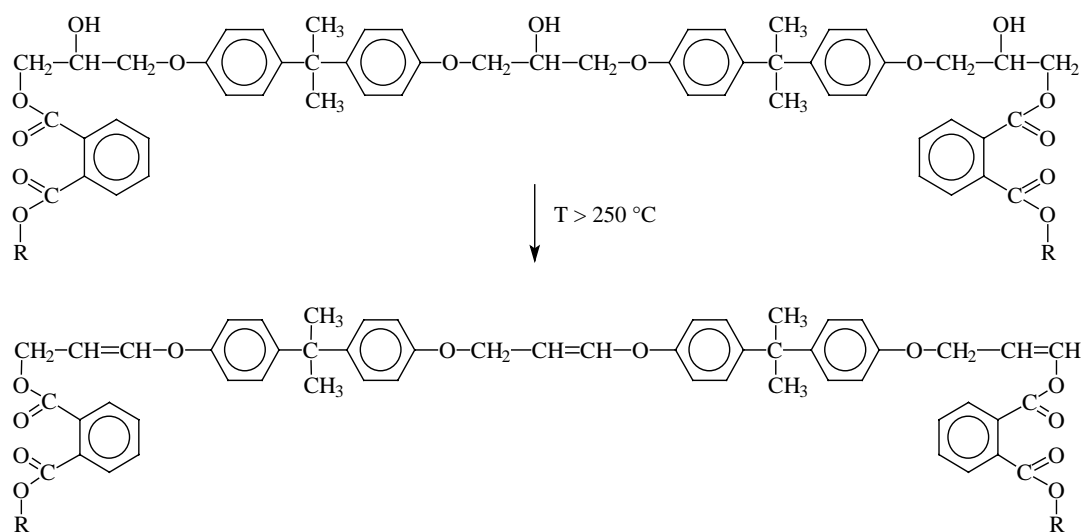


Abb. 3.9. Löslicher Anteil eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Abbautemperatur: 280 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50)(w/w).

Bei 280 °C lässt sich das Harz in 17 h zu 99 Gew.-% in lösliche Verbindungen überführen. Durch die Kombination von Aminolyse und Hydrogenolyse lässt sich ein mit Phthalsäureanhydrid gehärtetes Epoxidharz bereits bei niedrigeren Temperaturen spalten. In Abwesenheit eines Wasserstoffdonors gelangt man dagegen unterhalb von 360 °C nicht zu Umsätzen von mehr als 90 Gew.-%.

3.3 Reaktionen eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes bei der Hydrogenolyse

Die möglichen Reaktionen eines Epoxidharzes bei Temperaturen um 350 °C sind sehr vielfältig und teilweise in der Literatur^{26,27)} in Pyrolyseversuchen untersucht worden. Zunächst wird bei Temperaturen oberhalb von 250 °C Wasser abgespalten, wie Schema 3.2 zeigt.



Schema 3.2. Wasserabspaltung aus einem gehärteten Epoxidharz.

Ein Vergleich der beiden Wasserstoffdonoren Tetralin und 9,10-Dihydroanthracen zeigt, daß sie sich bei der hydrierenden Spaltung sehr ähnlich verhalten. Die Abbauprodukte dieser Versuchsreihen wurden gaschromatographisch untersucht, um die Konzentration der dehydrierten Wasserstoffüberträger, also Naphthalin bzw. Anthracen, zu bestimmen und damit den Wasserstofftransfer an das Harzgerüst zu quantifizieren. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.10 und Abb. 3.11 zu sehen.

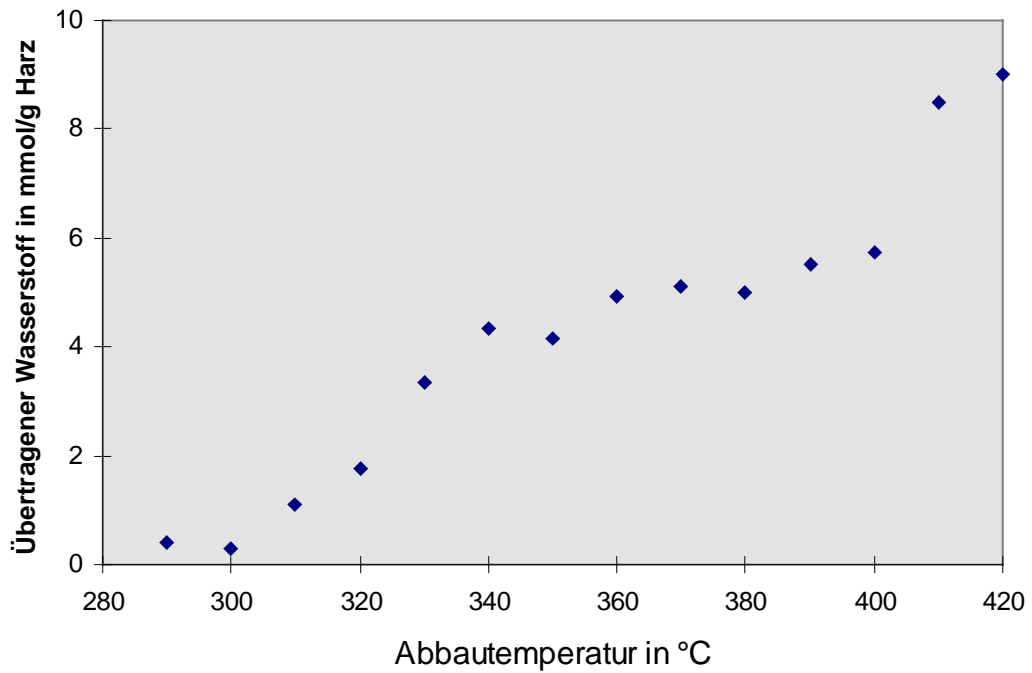


Abb. 3.10. Auf das Harz übertragener Wasserstoff in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

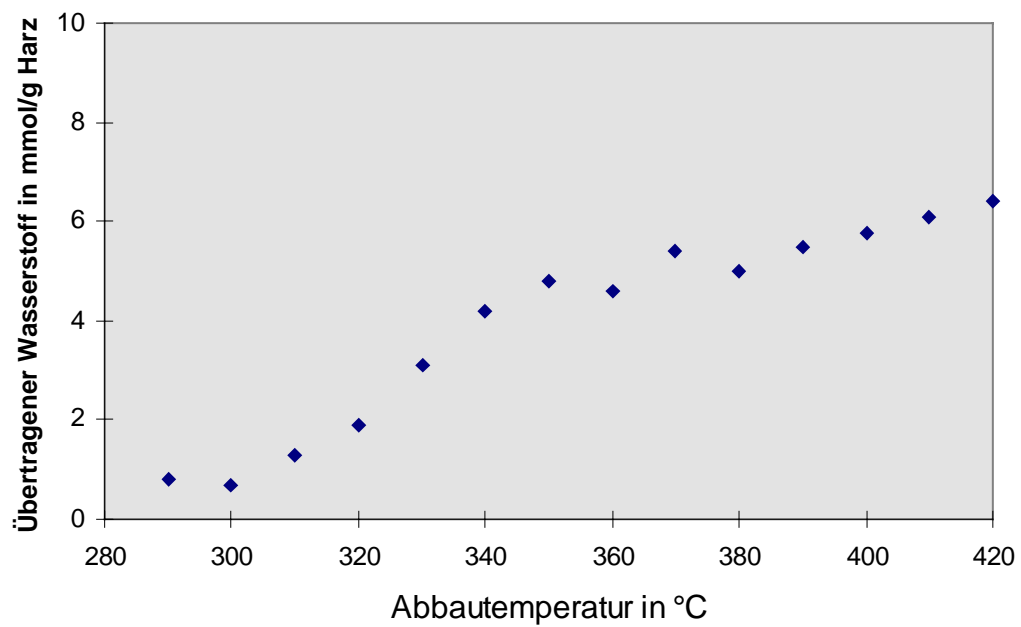
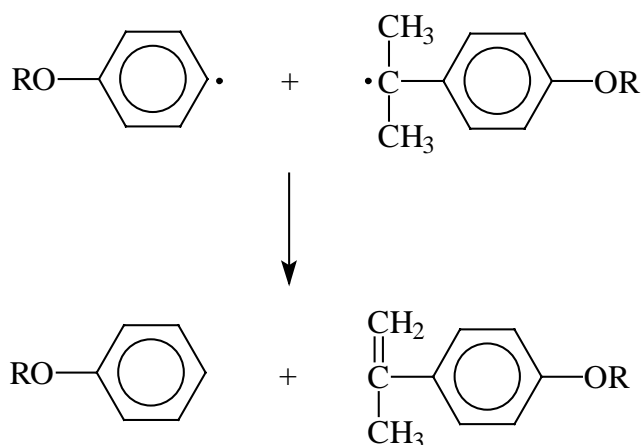


Abb. 3.11. Auf das Harz übertragener Wasserstoff in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: 9,10-Dihydroanthracen; Reaktionsdauer: 5 h.

Es ist zu erkennen, daß die Menge des übertragenen Wasserstoffs bei der hydrierenden Spaltung unabhängig vom Wasserstoffüberträger ist. Die höheren Werte bei der Verwendung von Tetralin bei Temperaturen über 400 °C sind auf Fragmentierungsreaktionen des Donors zurückzuführen, die ihrerseits Wasserstoff verbrauchen. Für den Mechanismus der Hydrogenolyse läßt sich daher folgern, daß durch thermische Belastung zunächst die Bindungen im Harzgerüst homolytisch gespalten werden, die die niedrigsten Bindungsdissoziationsenergien besitzen. Die dabei entstehenden Radikale können auf verschiedene Arten weiterreagieren, z.B., wie in Schema 3.3 gezeigt, disproportionieren.



Schema 3.3. Disproportionierung zweier Radikale aus Bisphenol-A.

Desweiteren können sich die Radikale durch Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Harzgerüst stabilisieren. Diese Reaktionen sind allerdings unerwünscht, da sie zu pechähnlichen Rückständen führen, die nicht weiter verwertet werden können. Vorteilhaft dagegen ist die Stabilisierung der Radikale durch Reaktion mit Tetralin, das dabei unter Abgabe von Wasserstoff zu Naphthalin rearomatisiert, wie in Kapitel 2 erläutert wurde. Dieser Mechanismus erklärt auch, warum die Versuche, mit 7H-Benz[de]anthracen oder Nickel die Reaktion zu beeinflussen, nicht erfolgreich waren. Diese Katalysatoren beschleunigen lediglich die Abspaltung von Wasserstoff von Tetralin, nicht jedoch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrogenolyse, nämlich die Homolyse von Bindungen in der Harzmatrix.

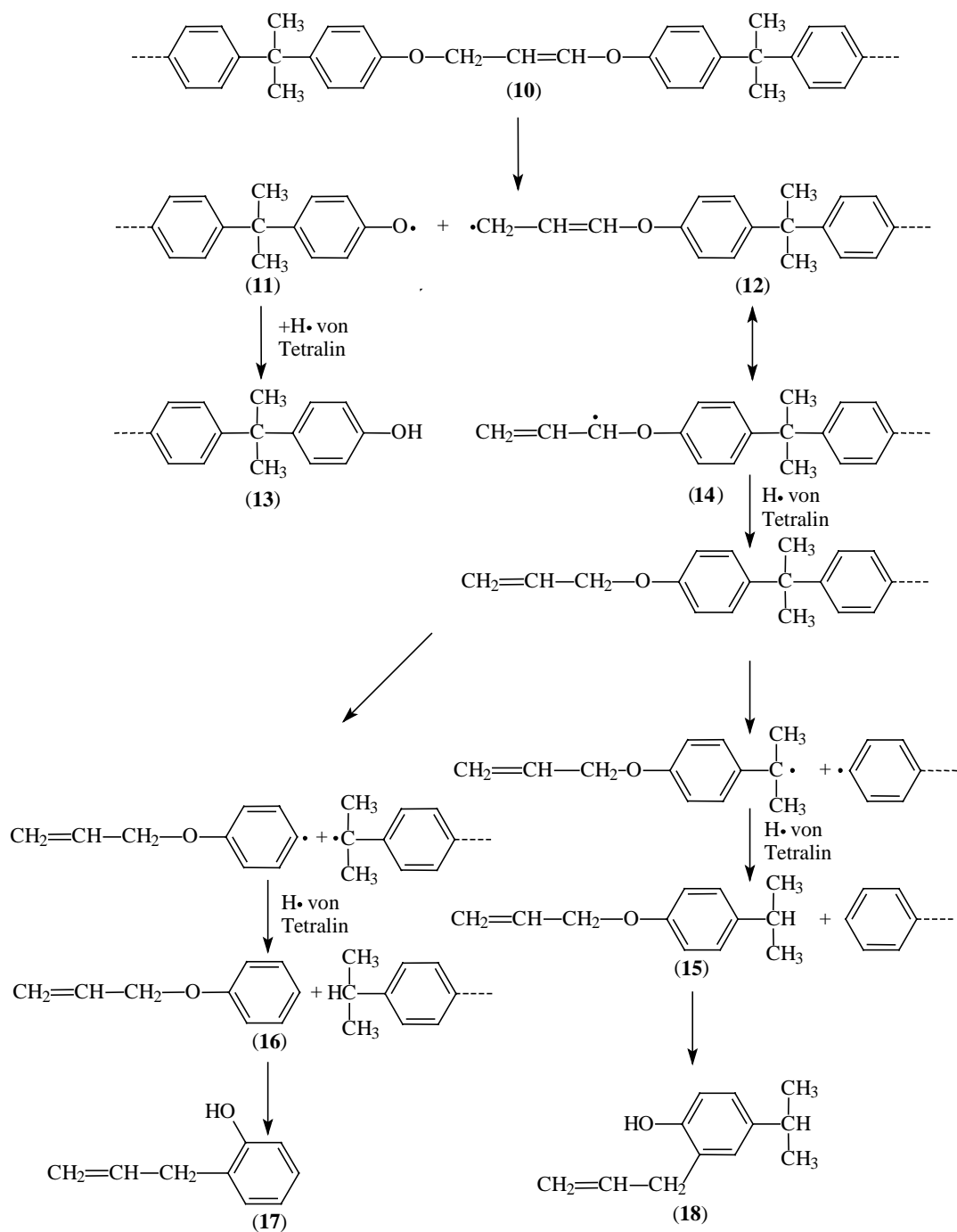
Um Aussagen treffen zu können, an welchen Stellen sich das Netzwerk bevorzugt spaltet, ist die Betrachtung der homolytischen Bindungsdissoziationsenergien nützlich²⁸⁾. Je geringer diese Energie für eine bestimmte Bindung ist, desto größer ist

die Wahrscheinlichkeit, daß diese Bindung bei thermischer Beanspruchung unter Bildung zweier Radikale zerfällt. In Tab. 3.1 sind einige homolytische Bindungsdissoziationsenergien aufgeführt. Heterolytische Bindungsbrüche sind nicht berücksichtigt, da sie um das drei- bis vierfach höhere Dissoziationsenergien besitzen und das hier verwendete Reaktionsmedium unpolar ist.

Tab. 3.1. Homolytische Bindungsdissoziationsenergien einiger Bindungen²⁸⁾.

Bindung	ΔH_{diss} in kJ mol ⁻¹
Phenyl-O	420
Phenyl-N	400
Vinyl-O	> 380
Vinyl-C	380
C-C	380
C-N	380
C-O	380
Phenyl-CH ₂ R	320
Phenyl-CH(CH ₃) ₂	<< 320
Allyl-O	295
Allyl-N	275

Hieraus läßt sich beispielsweise ansehen, daß die Spaltung eines Phenols in ein Phenyl- und ein Hydroxyradikal energetisch ungünstig ist. Wahrscheinlicher ist der Ablauf von Reaktionen, wie sie in Schema 3.4 dargestellt sind.

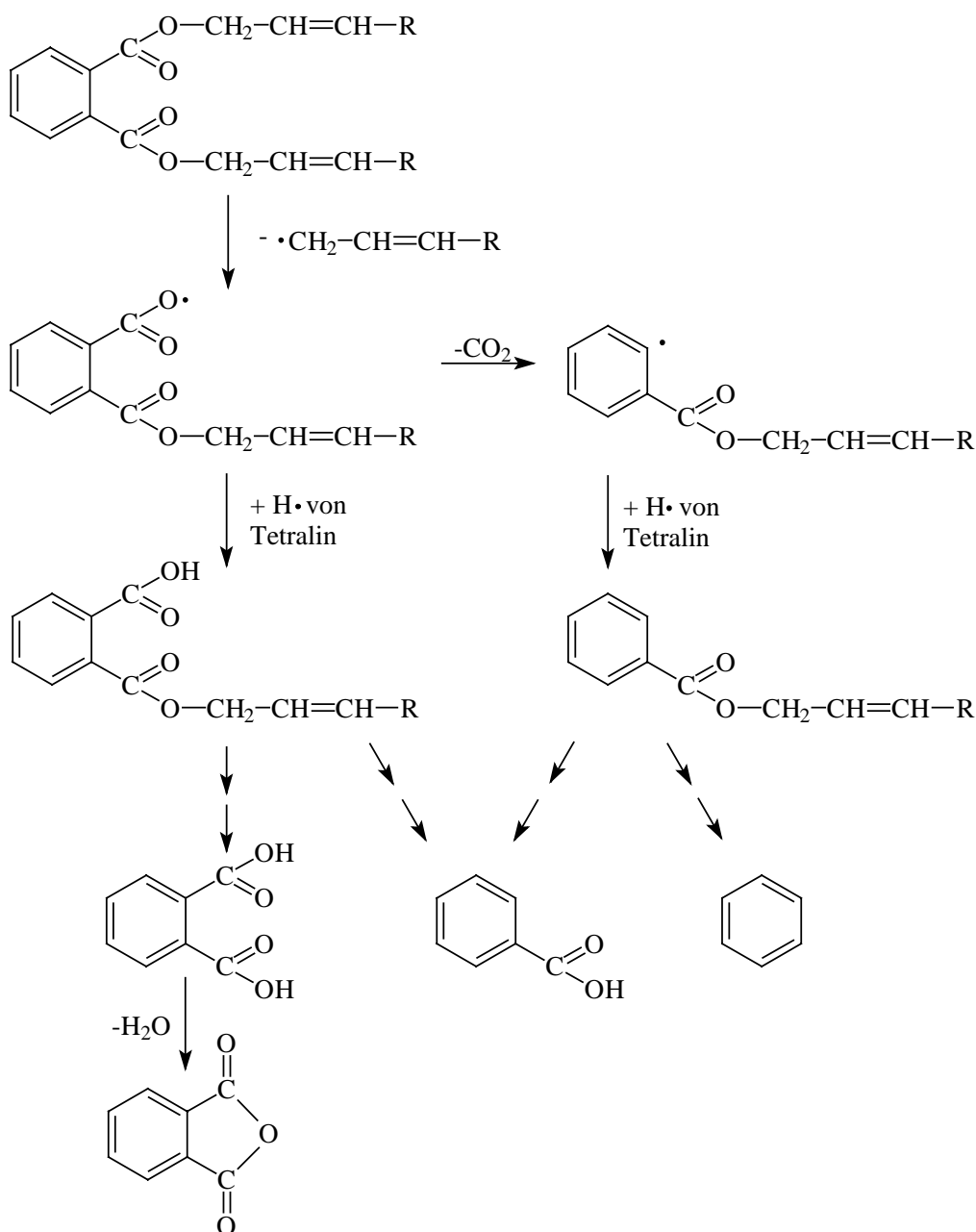


Schema 3.4. Reaktionen eines Epoxidharzes mit Tetralin unter den angewandten Abbaubedingungen.

Ausgehend von der dehydratisierten Struktur (10) ist die allylische Bindung zum Phenolsauerstoff am leichtesten homolytisch zu spalten. Daraus resultieren ein Phenoxy-(11) und ein Allyl-Radikal (12). Das Phenoxy-Radikal kann sich durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Tetralin unter Bildung eines Bisphenol-A-Derivates (13) stabilisieren. Auch das Allyl-Radikal kann sich, ausgehend von seiner energetisch günstigeren Resonanzstruktur (14), unter Wasserstoffaufnahme

stabilisieren und weiteren Umwandlungen unterliegen. Zu diskutieren ist hier die Spaltung des Bisphenol-A und die nachfolgende Absättigung zu Allylphenylether (**16**) und zu p-Isopropylallylphenylether (**15**). Diese beiden Verbindungen können der Claisen-Umlagerung unterliegen, als deren Ergebnis o-Propenylphenol (**17**) und p-Isopropyl-o-propenylphenol (**18**) entstehen.

Die Reaktionen des als Härter eingesetzten Phthalsäureanhydrids sind in Schema 3.3 noch nicht berücksichtigt. Schema 3.5 zeigt, wie sich diese Vernetzungsstellen beim Abbau verhalten können.



Schema 3.5. Mögliche Reaktionen einer mit Phthalsäureanhydrid gebildeten Vernetzungsstelle eines Epoxidharzes.

Auch bei dieser Folge von Reaktionen wird zunächst von einem homolytischen Bindungsbruch ausgegangen. Das entstehende Carboxyradikal kann sich nun mit Wasserstoff absättigen oder decarboxylieren. Eine Wiederholung dieser Reaktion kann dann zu Phthalsäure, Benzoesäure oder Benzol führen. Angesichts des hohen Temperaturniveaus von etwa 350 °C muß auch die Dehydratisierung der Phthalsäure zu Phthalsäureanhydrid in Betracht gezogen werden.

Die vorgestellten Schemata können die sehr vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten bei der Hydrogenolyse von vernetzten Epoxidharzen keineswegs vollständig beschreiben. Dennoch wird deutlich, daß bei der hydrierenden Spaltung eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes eine Vielzahl von Verbindungen entstehen kann. Um die Richtigkeit der vorgeschlagenen Reaktionswege zu prüfen, wurde versucht, einige der dort auftretenden Substanzen nachzuweisen. Dies geschah mit Hilfe der im Abschnitt 3.4 beschriebenen Gaschromatographie.

Auf die Reaktionen, die in Gegenwart von Ethanolamin zur Spaltung des Harzes führen, wird in Abschnitt 4.3 eingegangen.

3.4 Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte

Die Gaschromatographie²⁹⁾ beruht wie alle chromatographischen Trennverfahren auf wiederholter Verteilung der zu trennenden Komponenten einer Mischung zwischen zwei Phasen in kontinuierlicher Arbeitsweise. Dabei ist eine Phase stationär, die andere, mobile Phase bewegt sich an der stationären vorbei. Die mobile Phase, in diesem Fall das Trägergas, durchströmt die Trennsäule und übernimmt den Transport der Komponenten der zu trennenden Mischung. Die einzelnen Komponenten ("Solut") werden von der stationären Phase ("Solvent") gelöst, und zwar je nach der intermolekularen Wechselwirkung zwischen "Solut" und "Solvent". Das Verhältnis der Konzentrationen einer bestimmten Komponente in den beiden Phasen wird durch das Henrysche Gesetz beschrieben, das allerdings nur im Bereich kleiner Konzentrationen gültig ist:

$$p = x \cdot K$$

Hierbei ist x der Molenbruch der gelösten Substanz und K eine Proportionalitätskonstante mit der Dimension des Drucks. Der Transport der Komponenten erfolgt nur in der mobilen Phase, und der Aufenthalt einer Komponente in der Säule wird bei gegebener Länge derselben umso schneller beendet sein, je häufiger eine Substanz sich während des Ablaufs des Elutionsvorgangs in der Gasphase aufhält. Andererseits hängt die Qualität der Trennung davon ab, daß sich die zu trennenden Substanzen auch ausreichend oft in der stationären Phase befinden. Verbindungen mit hohem Dampfdruck über der stationären Phase und schwacher intermolekularer Wechselwirkung mit der stationären Phase werden früh eluiert, sie haben eine kurze Retentionszeit. Die intermolekulare Wechselwirkung wird bestimmt durch die Molekülstruktur, insbesondere durch die Art der funktionellen Gruppen, aber auch durch die Geometrie des Molekülbaus. Somit besteht eine starke Abhängigkeit der Retentionszeit einer Komponente von ihrer eigenen Struktur und von derjenigen der stationären Phase. Dies ist Ursache für die außerordentlich hohe Selektivität des gaschromatographischen Trennverfahrens.

Die wichtigsten Komponenten eines gaschromatographischen Systems sind Probenaufgabeteil, Trennsäule und Detektor. In den Probenaufgabeteil wird über eine mit einem Septum versehene Einspritzstelle mit einer Mikroliterspritze das zu trennende Stoffgemisch eingebracht. Flüssige Proben werden dabei zunächst verdampft. Vom Ort der Verdampfung gelangt die Probe nach Vermischen mit dem Trägergas in die Säule, in der der eigentliche Trennvorgang stattfindet. Die Säule selbst befindet sich im Säulenofen, dessen Temperatur entweder konstant gehalten oder auch nach bestimmten Programmen variiert werden kann. Säulen unterscheiden sich allgemein durch die Art und die Menge der in ihnen enthaltenen stationären Phasen; häufig werden dafür polymere Ether und Ester oder Siliconöle verwendet.

Zur Detektion steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Am gebräuchlichsten ist der Flammenionisationsdetektor (FID). Hierbei macht man sich zunutze, daß die Ionisation einer Wasserstoffflamme durch kohlenstoffhaltige Verbindungen stark erhöht wird. Dies kann mit einem Elektrodensystem leicht gemessen und mittels eines Schreibers oder Computers aufgezeichnet werden.

Zur schnelleren Identifizierung der eluierten Substanzen ist es auch möglich, den Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer zu verbinden, das von jeder einem Peak zugehörigen Substanz ein Massenspektrum aufnimmt.

Zur qualitativen gaschromatographischen Analyse der Abbauprodukte wurde durch die Verwendung eines GC/MS-Systems versucht, die verschiedenen Verbindungen zu identifizieren. Zur Quantifizierung wurde dann ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor eingesetzt.

Die bei der Hydrogenolyse entstandenen Abbauprodukte konnten wegen der Anwesenheit nicht unzersetzt verdampfbarer Verbindungen nicht unmittelbar gaschromatographisch analysiert werden. Daher wurde die beim Abbau gewonnene Lösung im Kugelrohrverdampfer bei 150 °C und 0.01 mbar destilliert. Dadurch wurde eine gelbliche Lösung gewonnen, die ohne Beschädigung der Säule chromatographiert werden konnte.

Es wurde jeweils 1 µl Substanz mit einem Splitverhältnis von 1:20 eingespritzt. Als Säule wurde eine 30 m lange DB-5-Kapillarsäule (Diphenyldimethylpolysiloxan) verwendet. Helium diente bei einem Fluß von 2.2 ml/min als Trägergas. Die Temperaturen an Injektor und Detektor betrugen jeweils 300 °C. Die

Säulentemperatur lag zunächst bei 100 °C und wurde mit einer Rate von 1,5 °C/min erhöht. Nachdem 160 °C erreicht waren, wurde mit 15 °C/min bis 300 °C aufgeheizt. In Abb. 3.12 ist das Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Tetralin bei 400 °C hydrogenolytisch gespaltenen Epoxidharzes dargestellt. Die Zuordnung der Peaks ist in Tab. 3.2 zusammengestellt.

Tab. 3.2. Identifizierung der Peaks des Gaschromatogramms der Abbauprodukte eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes.

Peaknummer	Verbindung
1	Isopropanol
2	Benzol
3	Butylbenzol
4	Phenol
5	Inden
6	Indan
7	p-Kresol
8	p-Ethylbenzol
9	Tetralin
10	Naphthalin
11	α -Tetralon
12	p-Isopropylphenol
13	Phthalsäureanhydrid
14	Bisphenol-A
15	Benzoessäure

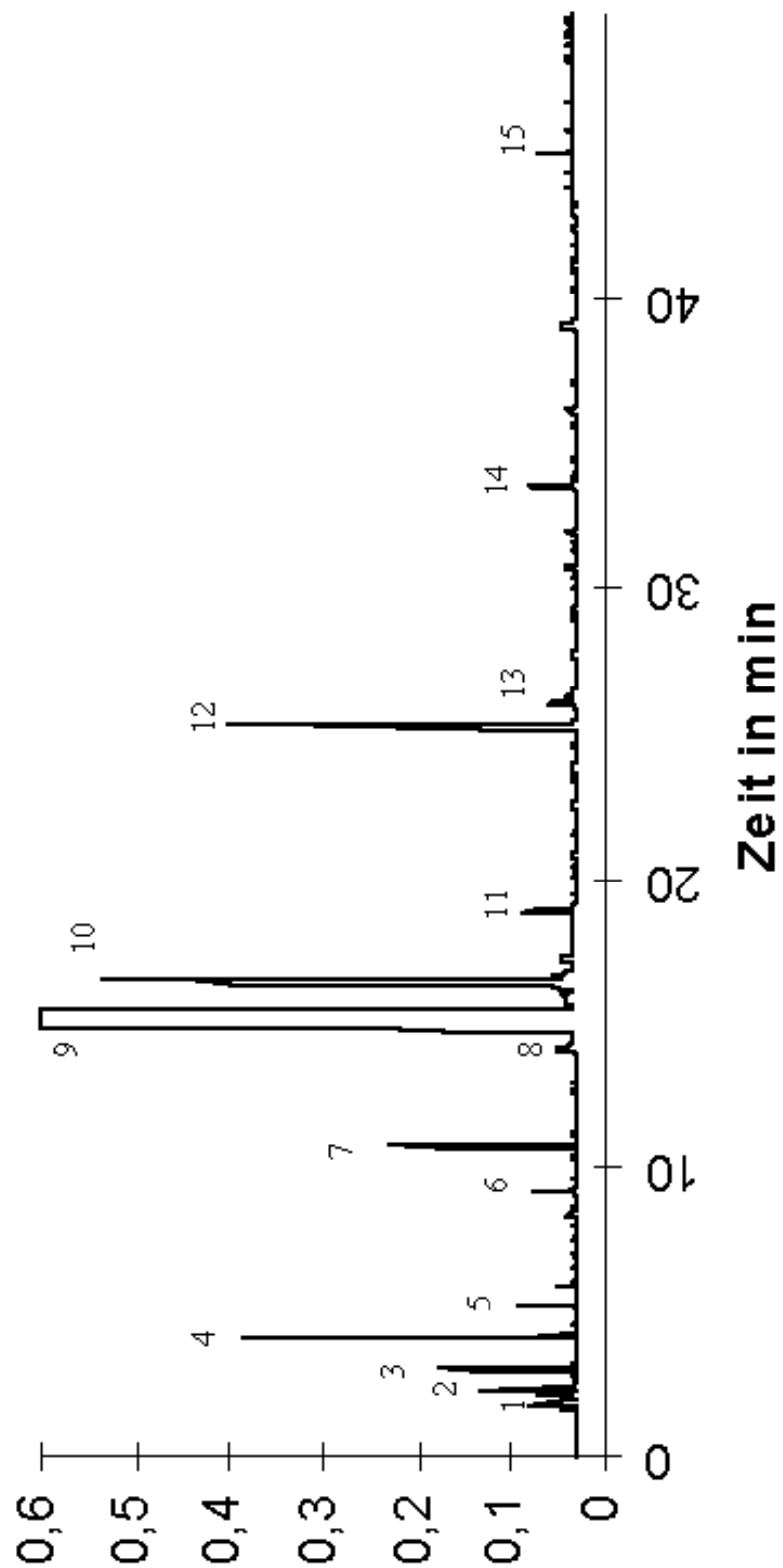


Abb. 3.12. Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes; Wasserstoffdonor: Tetralin; Abbau-temperatur: 400 °C; Flammenionisationsdetektor.

Das Gaschromatogramm zeigt, daß die in Abschnitt 3.3 beschriebene Dehydratisierung nicht quantitativ verläuft, da Isopropanol nachgewiesen wurde. Benzol und Benzoessäure sind Fragmente der Phthalsäure, während Phenol und 4-Iso-propylphenol von der Spaltung des Bisphenol-A stammen und in etwa gleichen Mengen gefunden wurden. Indan, Inden und Butylbenzol sind Nebenprodukte der Dehydrierung von Tetralin zu Naphthalin. Die Bildung von α -Tetralon ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion aufgrund der apparativen Voraussetzungen nicht unter Schutzgas durchgeführt werden konnte. Weiterhin wurden noch Bisphenol-A und Phthalsäureanhydrid nachgewiesen.

Die wichtigsten dieser Abbauprodukte wurden außerdem quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse für Phthalsäureanhydrid und dessen Fragmente sind in Abb. 3.13 zusammengefaßt.

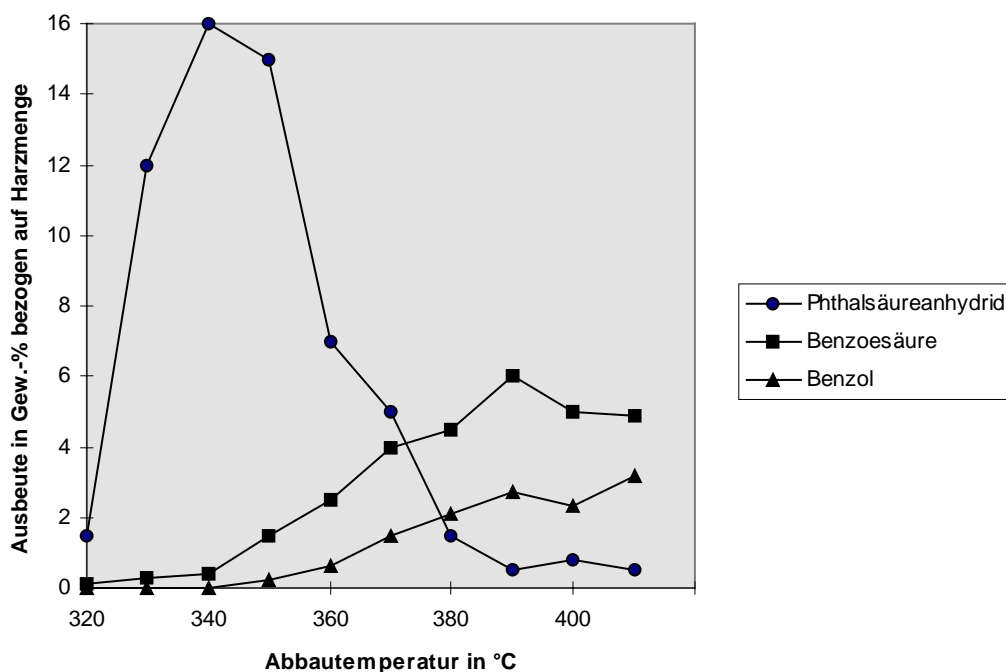


Abb. 3.13. Ausbeute an Phthalsäureanhydrid und dessen Fragmenten bezogen auf die eingesetzte Harzmasse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur.

Bei 340 °C kann das Phthalsäureanhydrid, aus dem die verwendete Harzrezeptur zu etwa 23 Gew.-% besteht, zu etwa 70 % zurückgewonnen werden. Mit steigender Temperatur sinkt die Ausbeute allerdings stark ab, und es werden verstärkt Benzoessäure und Benzol nachgewiesen, die nach den in Schema 3.4 beschriebenen

Reaktionen gebildet werden. Phthalsäureester hingegen konnten nicht gefunden werden.

Die Konzentrationen für Bisphenol-A und seine Fragmente sind in Abb. 3.14 dargestellt.

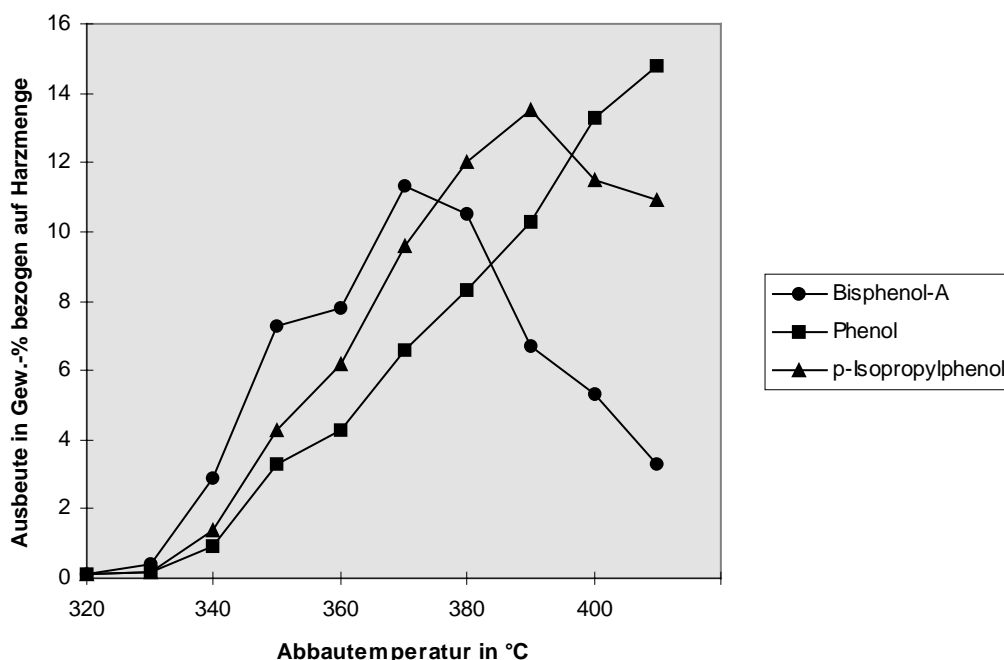


Abb. 3.14. Ausbeute an Bisphenol-A und dessen Fragmenten bezogen auf die eingesetzte Harzmasse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur.

Die Ausbeute an Bisphenol-A erreicht bei 370 °C ihr Maximum mit 11.3 Gew.-%. Bei höheren Temperaturen gewinnt die hydrierende Spaltung des Bisphenol-A in Phenol und p-Isopropylphenol an Bedeutung. Diese beiden Fragmente liegen bis zu einer Abbautemperatur von 390 °C zu etwa gleichen Anteilen vor. Bei höheren Temperaturen wird mehr Phenol als p-Isopropylphenol gebildet. Es scheint dann zur Abspaltung der Propyl-Gruppe von p-Isopropylphenol zu kommen. Propyl- und Propenylether von Phenolen konnten nicht nachgewiesen werden.

In Abb. 3.15 ist das GC/MS-Chromatogramm der Abbauprodukte eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes gezeigt. Als Wasserstoffdonor diente ein Gemisch von Tetralin und Ethanolamin (50/50)(w/w).

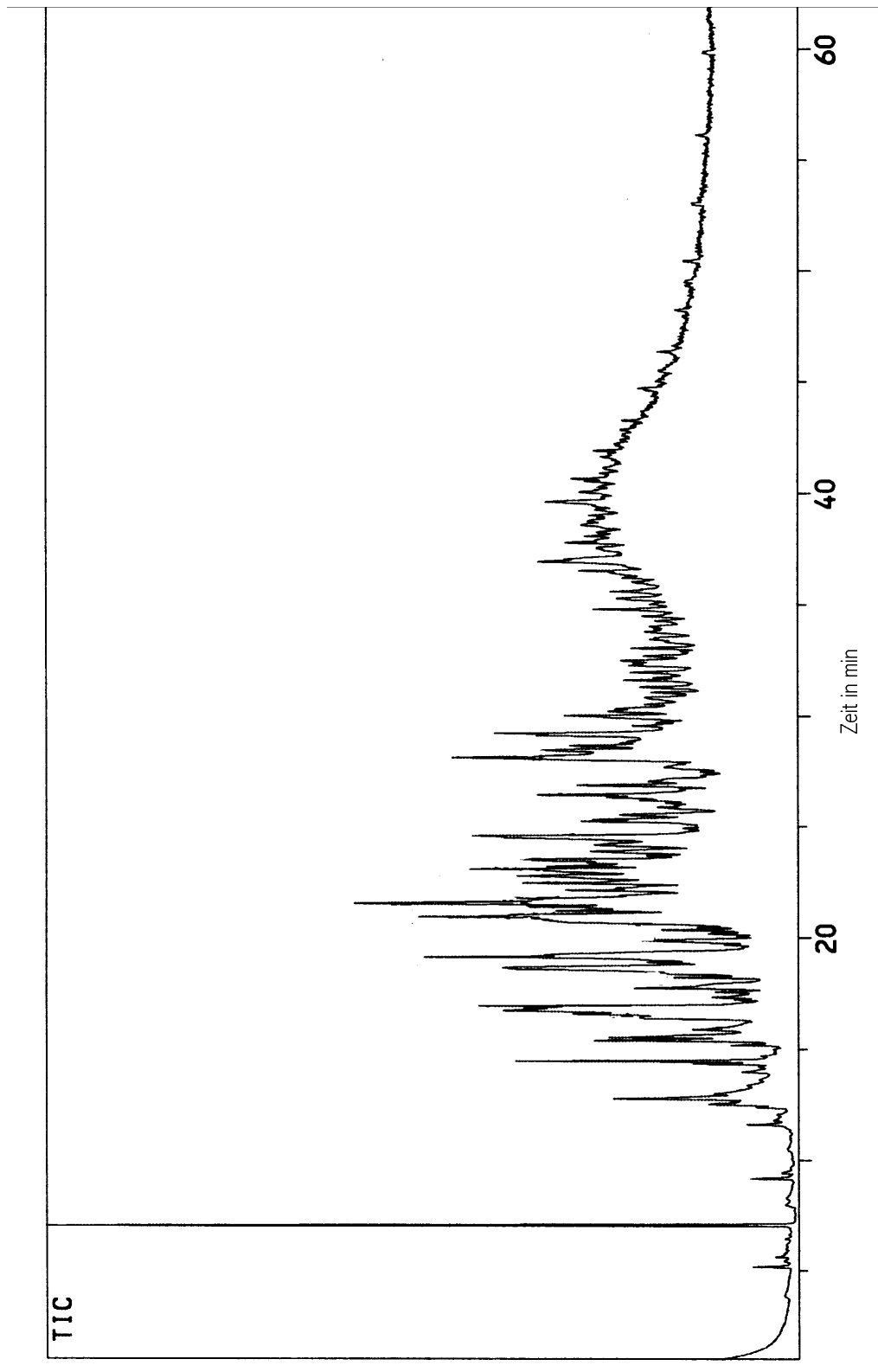


Abb. 3.15. Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50)(w/w); Reaktionstemperatur: 400 °C.

Man erkennt eine sehr große Anzahl von Peaks, die sich zum größten Teil auch nicht voneinander trennen liessen. Als Folge dieser schlechten Auflösung konnten die meisten erhaltenen Massenspektren nur schwer ausgewertet werden. Auch eine Quantifizierung war daher nicht möglich.

Es gelang aber dennoch, über die Molmasse eine Reihe von Verbindungen zu identifizieren. Meist handelte es sich dabei um Amine wie Piperazin-, Pyrazin-, Oxazolin- und Morpholinderivate, die beim Erhitzen von Ethanolamin entstehen.

Daneben konnten aus einigen isolierten Signalen über die Molmasse auch Substanzen nachgewiesen werden, die aus der Reaktion von Ethanolamin mit dem Harzgerüst herrühren, wie Phthalimide oder Aniline.

4 Hydrogenolytischer Abbau eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes

4.1 Experimentelle Befunde

Bei diesem Material handelte es sich um ein technisches, mit Glasfasermatten verstärktes Produkt. Seine Struktur ist in Schema 1.2 gezeigt. Zunächst wurde versucht, dieses Harz in gemahlener Form abzubauen; große Partikel wurden vor der Verwendung abgesiebt. Dazu war es erforderlich, den Gehalt an Glasfasern zu ermitteln, was durch Bestimmen des Glührückstandes geschah. Hierbei zeigte sich, daß das Material zu 49.7 Gew.-% aus Glasfasern bestand, die sich bei der Hydrogenolyse inert verhalten. Die Umsätze zu löslichen Bestandteilen, bezogen auf die Harzmasse, konnten nun nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Umsatz in Gew.-%} = 100 * \frac{M_g - M_u}{M_g - M_f}$$

M_g = Eingesetzte Harzmasse inklusive Füllstoffe in g

M_u = Masse des unlöslichen Rückstands in g

M_f = Masse der Glasfasern in g

Die Abbauprobversuche wurden nach der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde in einem Bereich von 290 bis 420 °C in Intervallen von 10 °C variiert. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abb. 4.1 dargestellt. Oberhalb einer Temperatur von 320 °C lag der Umsatz zu tetralinlöslichen Verbindungen bei über 99 Gew.-%, und die Glasfasern konnten mit sehr geringen Verunreinigungen quantitativ zurückgewonnen werden. Beim Erhöhen der Abbaupemperatur auf über 360 °C sanken die Umsätze durch zunehmende Verkohlungen des Harzes etwas; sie bewegten sich dann im Bereich von 95 Gew.-%. Die zurückgewonnenen Glasfasern wiesen schwarze Verschmutzungen auf, die auch durch längeres Spülen mit Tetrahydrofuran nicht entfernt werden konnten.

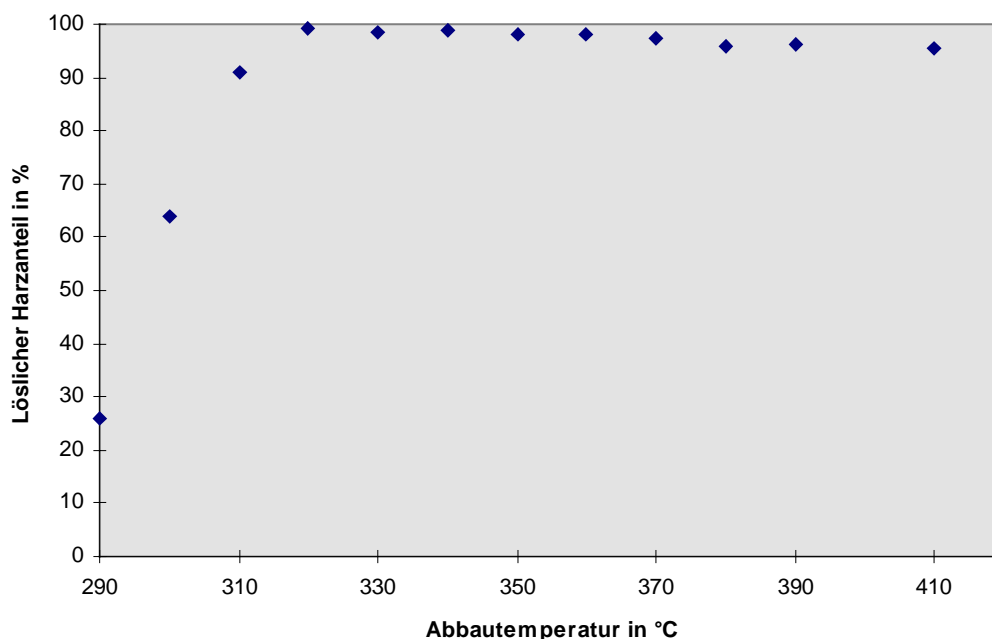


Abb. 4.1. Löslicher Anteil eines gemahlenen, mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionsdauer: 5 h.

Für eine technische Anwendung dieses Verfahrens wäre es interessant, das Material ungemahlen einzusetzen, um Kosten zu sparen. Es wurde daher versucht, das Harz in Form von ungemahlenen Leiterplatten abzubauen, bei denen die Kupferschicht bereits durch Ätzen entfernt worden war. Auch hier mußte zunächst der Gehalt an Glasfasermatten über den Glührückstand bestimmt werden. Er belief sich auf 59.5 Gew.-%. Die Diskrepanz zum Glasfaseranteil des gemahlenen Harzes rührt vom Sieben des letzteren her, bei dem die längeren Glasfasern bevorzugt zurückgehalten wurden. Durch die Größe des Bombenrohrs beschränkt, konnten nur Leiterplattenstücke von maximal 1 cm Breite und 5 cm Länge eingesetzt werden. Es zeigte sich, daß dieses Material auch in dieser Form hydrogenolytisch gespalten werden konnte. Bei einer Abbautemperatur von 350 °C und einer Reaktionszeit von 5 h betrug der tetralinlösliche Harzanteil 99.3 Gew.-%. Die Glasfasermatten konnten mit nur geringen Verunreinigungen quantitativ zurückgewonnen werden.

Angeichts dieser Tatsache lag der Gedanke nahe, auch beidseitig mit 35 µm dicker Kupferfolie kaschierte Leiterplattenstücke der Hydrogenolyse zu unterwerfen. In Abb. 4.2 ist die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes dargestellt.

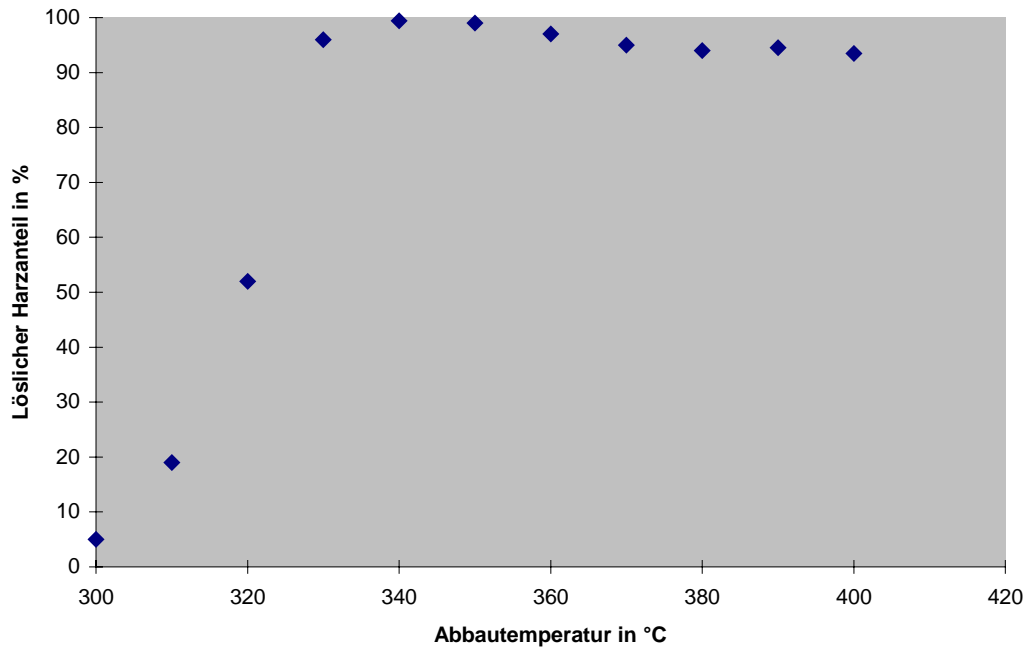


Abb. 4.2. Löslicher Harzanteil eines kupferkaschierten, ungemahlenen Leiterplattenmaterials nach fünfstündiger Hydrogenolyse in Abhängigkeit von der Abbauteperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Man erreicht also nahezu denselben Umsatz wie beim Einsatz von gemahlenem Material. Befürchtungen, daß das Kupfer die Reaktion inhibieren könnte, bestätigten sich daher nicht. Nach Spülen mit Tetrahydrofuran konnten Glasfasermatten und Kupfer mit geringen Verunreinigungen zurückgewonnen werden, was besonders im Hinblick auf das für Leiterplatten eingesetzte sehr reine und daher teure Kupfer interessant ist.

Durch ein weiteres Experiment wurde versucht zu klären, bis zu welcher Größe Leiterplatten zur Hydrogenolyse eingesetzt werden können. Dazu stand ein Autoklav zur Verfügung, durch dessen Dimensionen die Abmessungen der Leiterplatten auf 3 cm Breite und 16 cm Länge beschränkt wurden. Bis zu dieser Größe konnte das Harz bei 350 °C mit einem Umsatz von über 99 Gew.-% zu löslichen Verbindungen abgebaut werden.

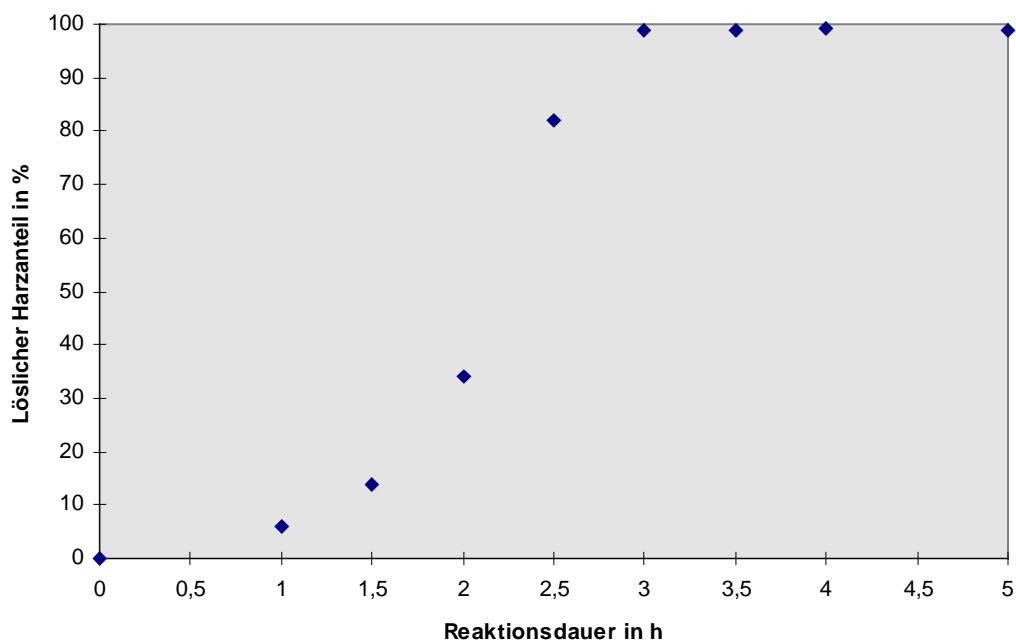


Abb. 4.3. Löslicher Harzanteil eines kupferkaschierten, ungemahlene Leiterplattenmaterials in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 350 °C.

In Abb. 4.3 ist der Zusammenhang zwischen Reaktionsdauer und Umsatz bei der Hydrogenolyse des kupferkaschierten, ungemahlene Leiterplattenmaterials graphisch dargestellt. Beendet man die Reaktion nach 2 h, so haften die einzelnen Glasfasermatten noch zusammen, und der Umsatz bleibt dadurch gering. Oberhalb einer Reaktionsdauer von 2.5 h lösen sich die Glasfasermatten voneinander, und der Umsatz steigt rasch an und erreicht bei 3 h Werte von über 99 Gew.-%.

Die destillierbare Anteil der Abbauprodukte wurde bestimmt, indem bei einer Temperatur von 250 °C und 0,01 mbar die flüchtigen Anteile abdestilliert und der Rückstand ausgewogen wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 gezeigt. Dazu wurden sowohl das gemahlene als auch das ungemahlene kupferkaschierte Harz eingesetzt.

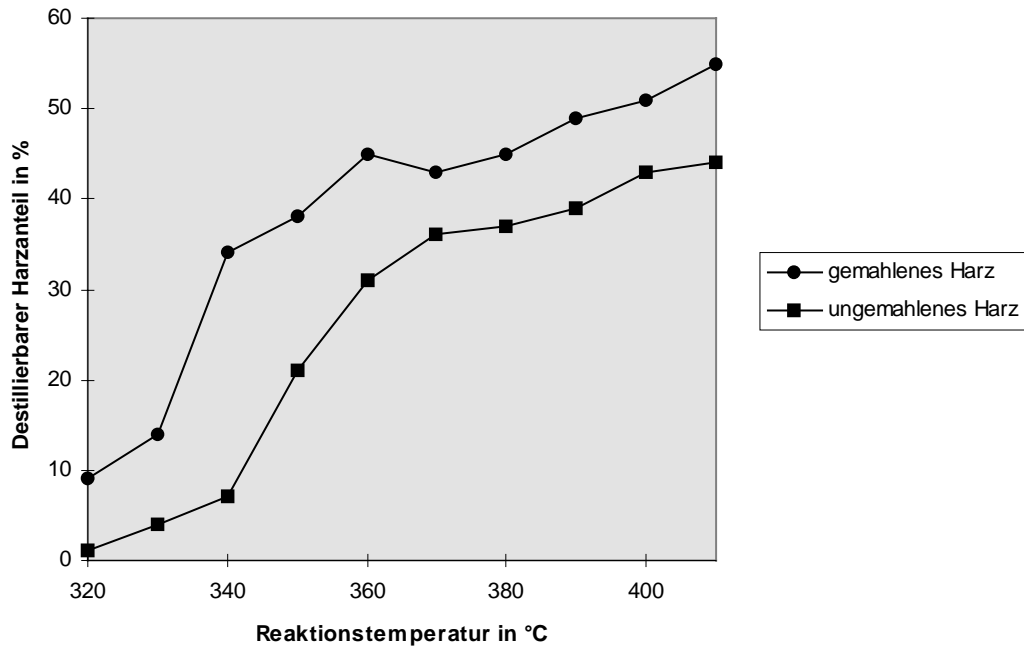


Abb. 4.4. Destillierbarer Anteil der Abbauprodukte eines mit Polyaminoaryl-isocyanurat gehärteten Epoxidharzes bezogen auf die eingesetzte Harzmasse; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Es läßt sich erkennen, daß der Einsatz von gemahlenem Harz generell zu einem höheren Anteil an destillierbaren Abbauprodukten führt. Im Vergleich zu dem mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharz (Abb. 3.3) sind die erreichbaren Ausbeuten an flüchtigen Verbindungen jedoch geringer.

4.2 Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur

Ebenso wie bei der Hydrogenolyse eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes ermöglichte bei dem mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharz weder der Einsatz von 7H-Benz[de]anthracen noch von Nickel eine Senkung der Reaktionstemperatur oder eine Verkürzung der Reaktionszeit. Es gelang jedoch bei Verwendung von 9,10-Dihydroanthracen, das ungemahlene, kupferkaschierte Leiterplattenmaterial unter Rückfluß abzubauen. Wie aus Abb. 4.5 ersichtlich wird, sind unter diesen Bedingungen aber wesentlich längere Reaktionszeiten nötig, um das Harz in lösliche Produkte zu überführen.

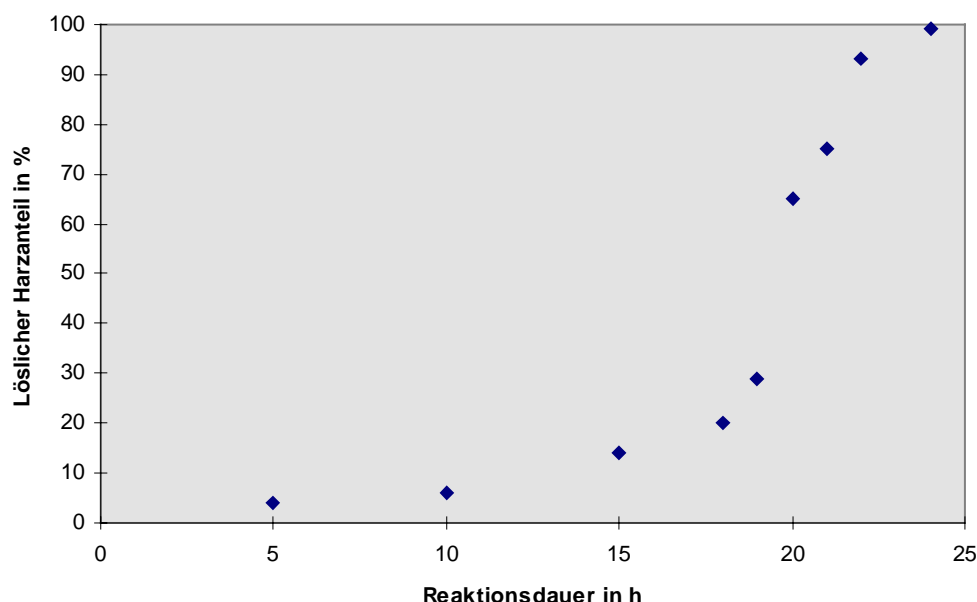


Abb. 4.5. Löslicher Anteil eines kupferkaschierten ungemahlene Leiterplattenmaterials in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Wasserstoffdonor: 9,10-Dihydroanthracen; Abbautemperatur: 315 °C (unter Rückfluß).

Bei einer Reaktionszeit von etwa 24 h wird ein Umsatz von 99 Gew.-% erreicht. Erst nachdem die Glasfasermatten delaminieren, was nach etwa 19 h erfolgt, schreitet der Abbau schnell voran. Um die Reaktionszeit zu verkürzen, ist es also erforderlich, das

Delaminieren des Leiterplattenbasismaterials zu beschleunigen. Daher wurde versucht, den Abbau mit einem Gemisch von Tetralin und Ethanolamin durchzuführen (50/50) (w/w). Zunächst ist die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zu löslichen Verbindungen in Abb. 4.6 dargestellt.

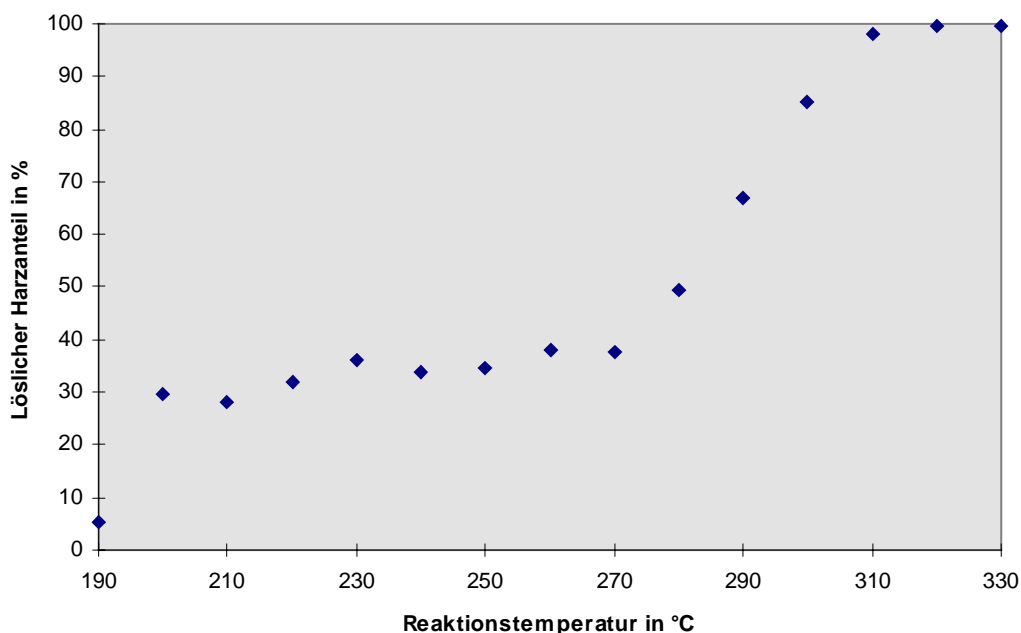


Abb. 4.6. Löslicher Anteil eines kupferkaschierten ungemahlten Leiterplattenmaterials in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionszeit: 5 h; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Bereits bei 310 °C wird in 5 h ein Umsatz von 98 Gew.-% erreicht, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Glasfasermatten und Kupferbeschichtung konnten nach Spülen mit Tetrahydrofuran ohne sichtbare Verschmutzungen zurückgewonnen werden. Weiterhin ist bemerkenswert, daß das Material bereits bei einer Abbautemperatur von 200 °C delaminiert. Von der Harzmatrix blieb dabei eine körnige Masse zurück, die jedoch unlöslich war. Erst ab 280 °C stieg der Anteil der löslichen Abbauprodukte an. Gaschromatographische Untersuchungen ergaben, daß erst ab dieser Temperatur Naphthalin gebildet wird und ein merklicher Wasserstofftransfer zur Harzmatrix einsetzt. Unterhalb von 280 °C findet also keine Hydrogenolyse, sondern eine Aminolyse statt.

Wird versucht, das Harz in Abwesenheit eines Wasserstoffdonors nur mit Ethanolamin zu spalten, so gleichen die Ergebnisse bis zu einer Temperatur von 270 °C den in Abb. 4.6 gezeigten. Bei höheren Temperaturen nimmt jedoch der Umsatz zunächst nicht weiter zu. Erst bei 360 °C wird unter Bildung von teerähnlichen Rückständen das Harz weiter verflüssigt. Um das Harz also ohne die Bildung von verkohlten Rückständen bei milden Bedingungen zu spalten, ist die Anwesenheit eines Wasserstoffdonors erforderlich.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit bei 280 °C ist in Abb. 4.7 dargestellt.

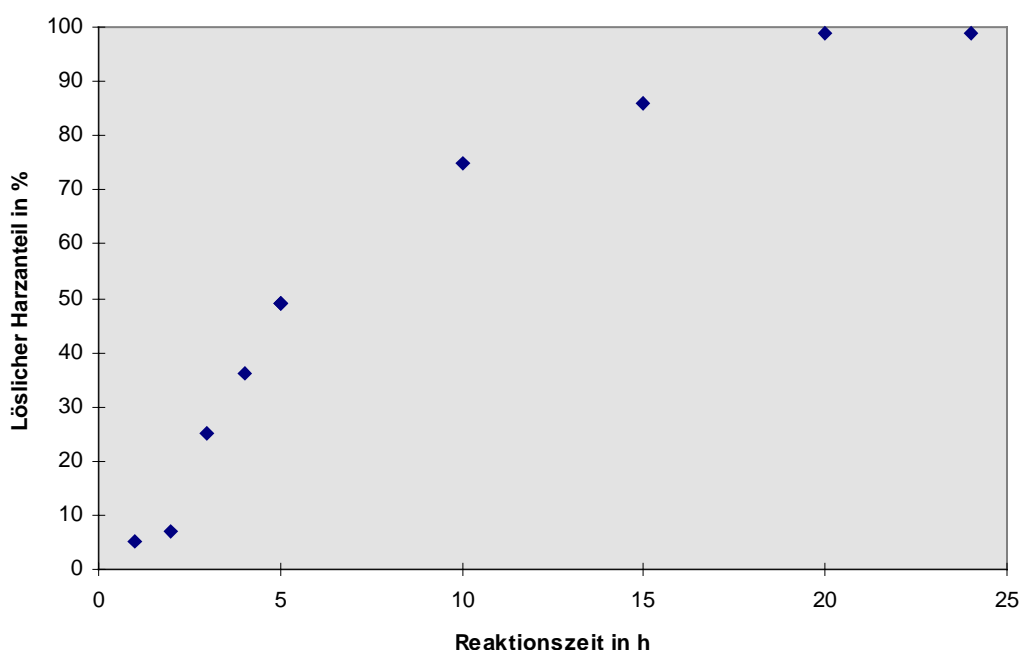


Abb. 4.7. Löslicher Anteil eines kupferkaschierten ungemahlenen Leiterplattenmaterials in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Abbautemperatur: 280 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Bei 280 °C läßt sich das Leiterplattenbasismaterial nach einer Reaktionszeit von 20 h vollständig in lösliche Produkte überführen. Die Reaktionsablauf läßt sich dabei in drei Abschnitte unterteilen. Zunächst delaminiert das Material, wobei der Umsatz nur langsam ansteigt. Nach 2 bis 3 h ist dieser Vorgang abgeschlossen, und der Umsatz steigt steil an, ebenso läßt sich gaschromatographisch die Bildung von Naphthalin, also ein Wasserstofftransfer auf das Harz, nachweisen. Dies ist ein Indiz dafür, daß nun die labileren Bindungen im Harzgerüst gespalten werden. Nach etwa 10 h sinkt

die Reaktionsgeschwindigkeit, bis nach etwa 20 h die vollständige Lösung des Harzes erreicht ist.

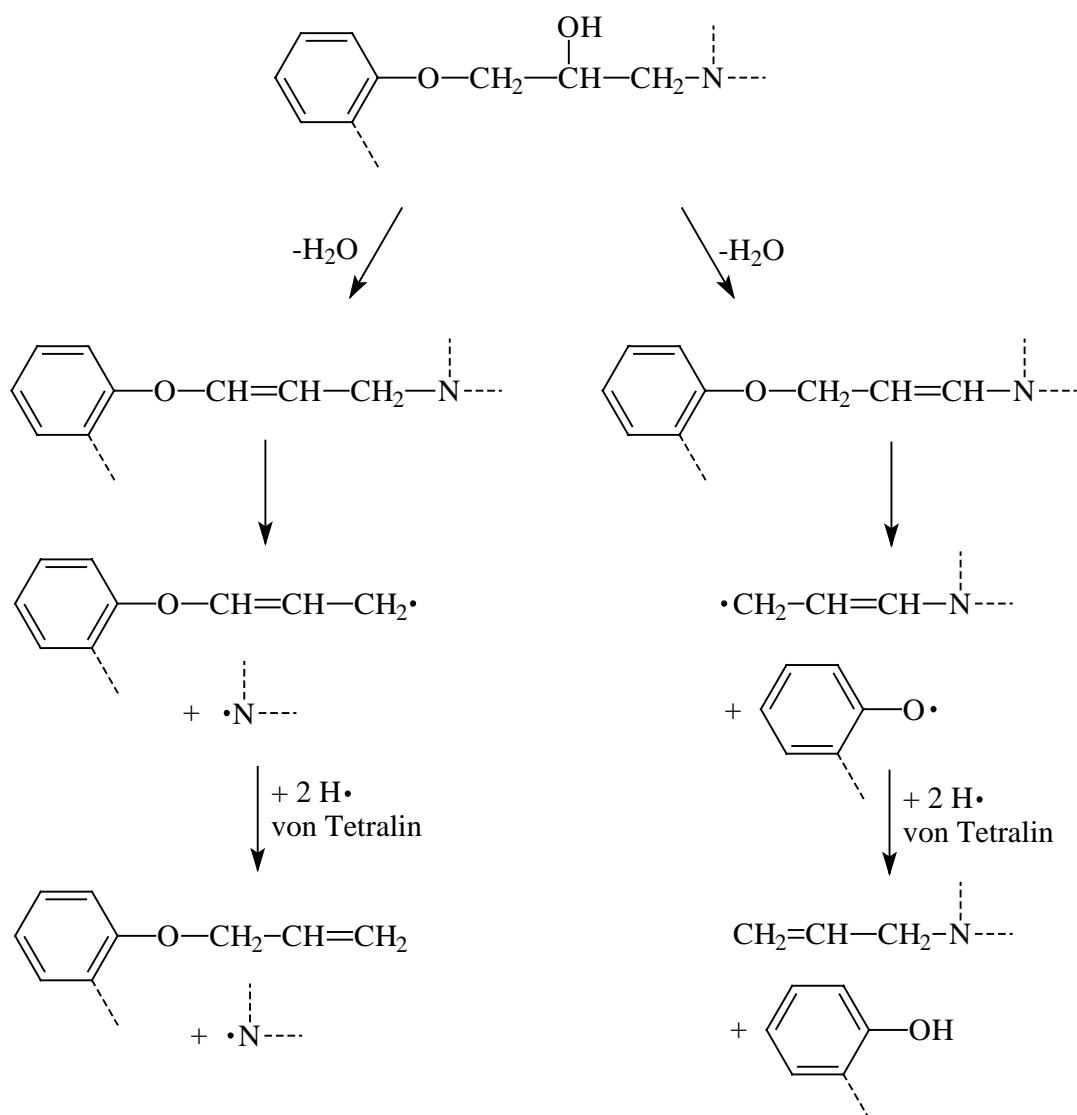
Die dabei zurückerhaltenen Glasfasergewebe und Kupferbeschichtungen weisen keine Verunreinigungen auf, wie Abb. 4.8 zeigt.



Abb. 4.8. Aus Leiterplattenbasismaterial zurückgewonnene Glasfasermatten und Kupferfolie. Reaktionszeit: 20 h; Abbautemperatur: 280 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin / Ethanolamin (50/50) (w/w).

4.3 Reaktionen eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes bei der Hydrogenolyse

Die Tatsache, daß das mit Phthalsäureanhydrid gehärtete Epoxidharz und das mit Polyaminoarylisocyanurat gehärtete Epoxidharz bei denselben Temperaturen hydrierend gespalten werden können, läßt ähnliche Reaktionsmechanismen vermuten. Eine Dehydratation könnte auch hier der erste Schritt sein, wie in Schema 4.1 angedeutet.

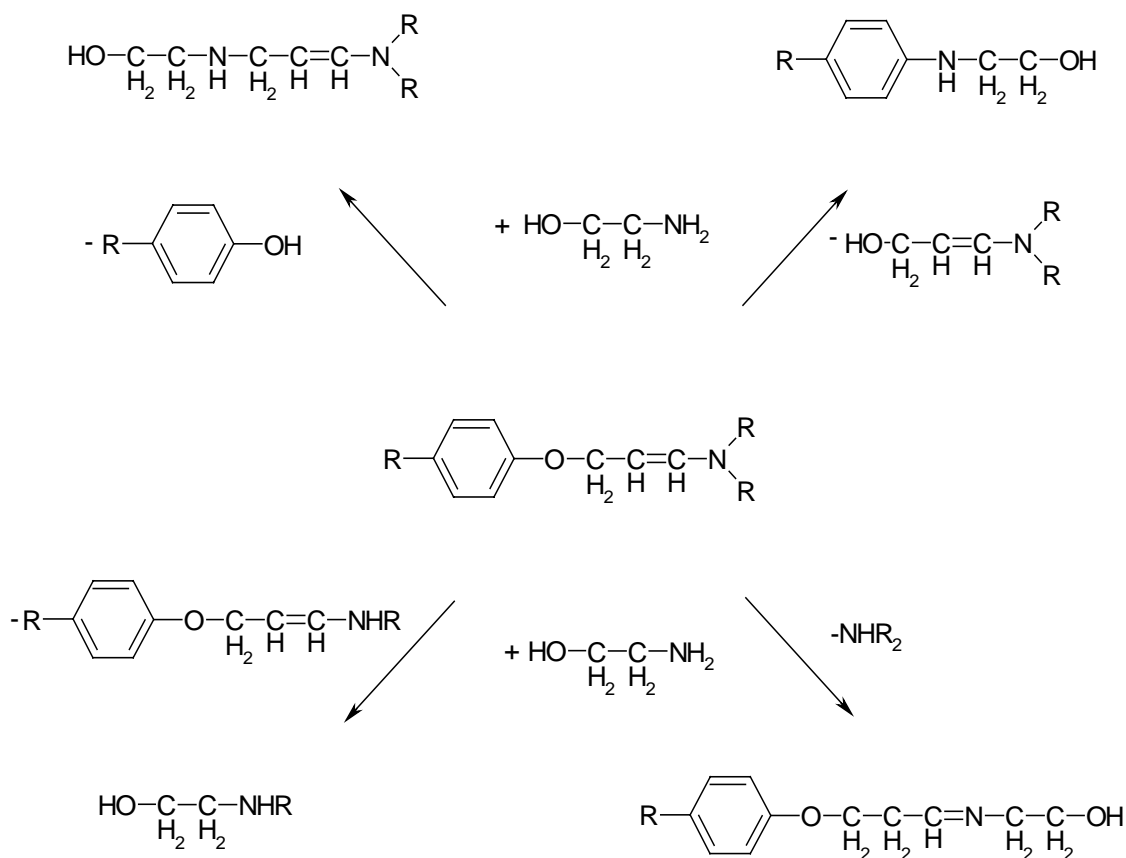


Schema 4.1. Mögliche Reaktionen eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes bei der Hydrogenolyse mit Tetralin.

Die allylische Bindung zum Stickstoff oder Sauerstoff ist dann die Schwachstelle im Netzwerk, die bei Temperaturen um 300 °C homolytisch spaltbar ist. Die so entstehenden Radikale werden durch Wasserstoff abgesättigt, wobei Allylphenylether oder Allylamine entstehen. Diese Verbindungen können Propen abspalten, wofür aufgrund der apparativen Gegebenheiten experimentell allerdings kein Beleg gefunden werden konnte.

Als Abbauprodukt des Polyaminoarylisocyanurats wurde bei der gaschromatographischen Analyse 2,4-Diaminotoluol gefunden. Diese Verbindung ist zweifellos ein Fragment des bei der Harzherstellung eingesetzten 2,4-Toluoldiisocyanats.

Die vielfältigen Reaktionen^{30,31)}, die bei Anwesenheit von Ethanolamin stattfinden können, sind in Schema 4.2 angedeutet.



Schema 4.2. Mögliche Reaktionen von Ethanolamin mit einem aminisch gehärteten Epoxidharz.

Die Aminogruppe ist unter den Reaktionsbedingungen in der Lage, mit den im Harz vorhandenen Ether- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zu reagieren und diese zu spalten. Die dadurch entstehenden Verbindungen können ihrerseits mit weiterem Ethanolamin und mit Harzbruchstücken reagieren und zum Teil wieder zu hochmolekularen unlöslichen Produkten führen. Dies erklärt, daß es zwar gelingt, das Leiterplattenmaterial bei Temperaturen ab 200°C mit Ethanolamin zu delaminieren, die Harzmatrix aber nicht vollständig in lösliche Verbindungen überführt werden kann.

4.4 Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Das Temperaturprogramm des Säulenofens hingegen wurde leicht modifiziert. Die Säulentemperatur betrug zunächst 90 °C und wurde um 2 °C/min erhöht. Nachdem 160 °C erreicht waren, wurde mit 15 °C/min bis 300 °C aufgeheizt. In Abb. 4.9 ist das Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes dargestellt. In Tab. 4.1 ist die Zuordnung der Peaks aufgeführt.

Tab. 4.1. Identifizierung der Peaks des Gaschromatogramms der Abbauprodukte eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes.

Peaknummer	Verbindung
1	Isopropanol
2	Butylbenzol
3	Phenol
4	Inden
5	Indan
6	o-Kresol
7	p-Kresol
8	2,6-Xylenol
9	Tetralin
10	Naphthalin
11	2,4-Xylenol
12	2,4-Diaminotoluol

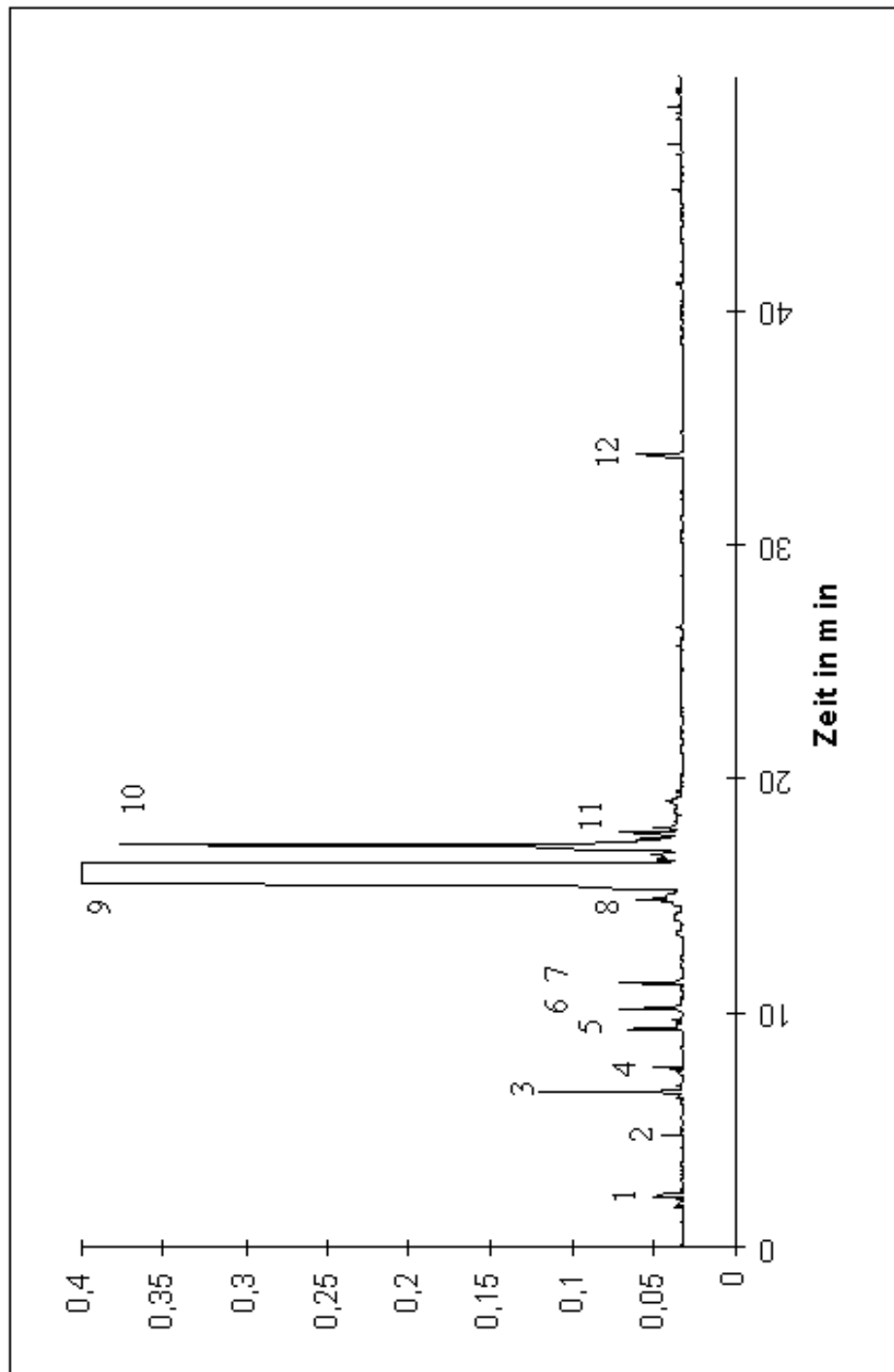


Abb. 4.9. Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Polyamino-arylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes; Wasserstoffdonor: Tetralin; Abbautemperatur: 400 °C; Flammenionisationsdetektor.

Indan, Inden und Butylbenzol sind Nebenprodukte der Dehydrierung von Tetralin zu Naphthalin. Phenol, o-Kresol, p-Kresol und Xylenole stammen zweifellos aus den in das Harz eingebauten epoxidierten Novolakstrukturen, während das 2,4-Diaminotoluol ein Fragment des als Härter eingesetzten Polyaminoarylisocyanurats ist. Phenoether, Propyl-, oder Allylamine konnten nicht nachgewiesen werden. In Abb. 4.10 ist der Konzentrationsverlauf der wichtigsten Novolakfragmente und des 2,4-Diaminotoluols gegen die Abbautemperatur bei der Spaltung mit Tetralin aufgetragen.

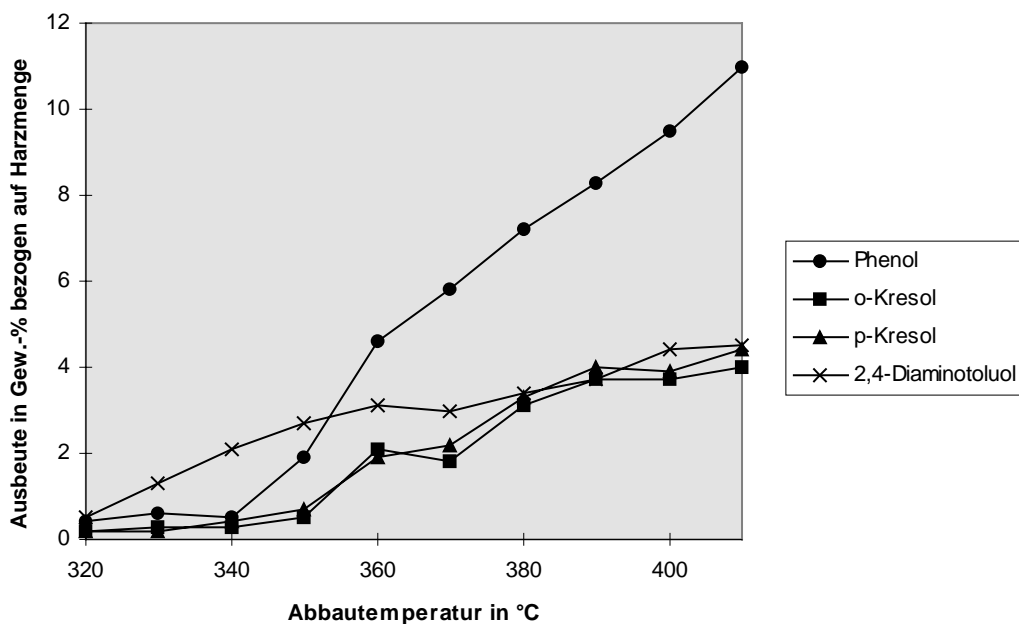


Abb. 4.10. Ausbeuten an Phenol, Kresolen und 2,4-Diaminotoluol bezogen auf die eingesetzte Harzmasse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur.

An diesen Daten überrascht, daß die Spaltung der Novolakstrukturen bereits bei Temperaturen um 360 °C einsetzt. Bei der hydrierenden Spaltung eines ausgehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes geschieht dies erst ab etwa 380 °C in nennenswertem Ausmaß (vgl. Kapitel 7). Eine Erklärung für diesen Befund konnte bisher nicht gefunden werden.

5 Hydrogenolytische Spaltung eines mit Tetrabrombisphenol-A flammwidrig eingestellten Epoxidharzes

Um zu prüfen, wie sich die häufig in älteren Elektrogeräten verwendeten, mit Tetrabrombisphenol-A flammwidrig eingestellten Epoxidharze bei der hydrierenden Spaltung verhalten, wurde ein technisches FR4-Leiterplattenmaterial mit einem Bromgehalt von etwa 10 Gew.-% dem Abbau unterworfen. Auch hier wurde darauf verzichtet, das Material zu mahlen. Der Gehalt an Glasfasern wurde über den Glührückstand zu 54.5 Gew.-% bestimmt. Um zu verhindern, daß bei der hydrierenden Spaltung freigesetzter Bromwasserstoff zur Korrosion des Bombenrohrs führt, wurde den Ansätzen (5 g Tetralin, ein 1 * 5 cm großes Stück Leiterplatte) 1 g Calciumoxid hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.1 gezeigt.

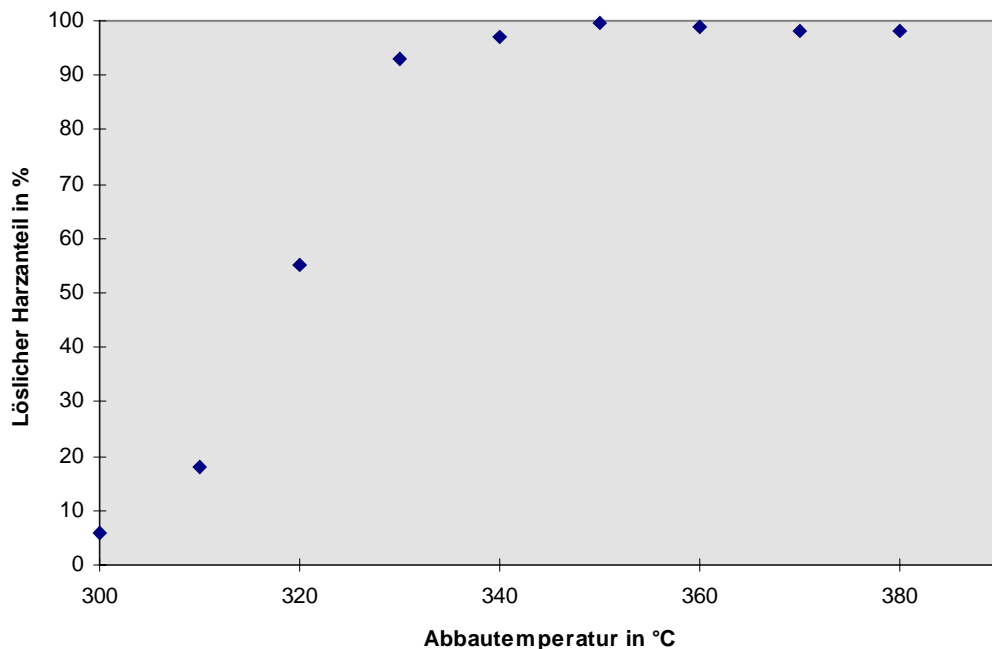


Abb. 5.1. Löslicher Anteil eines bromhaltigen, ungemahlenen Epoxidharz-Leiterplattenmaterials nach fünfstündiger Hydrogenolyse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Das Verhalten dieses Materials unter den Bedingungen der hydrierenden Spaltung gleicht weitgehend dem der in den vorherigen Kapiteln untersuchten Epoxidharze. Ab 340 °C wird die Harzmatrix fast quantitativ in lösliche Verbindungen überführt. Nach der Spaltung wurde der Calciumoxid-Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung versetzt. Der dabei auftretende Niederschlag zeigte die Anwesenheit von Bromid an. Um festzustellen, in welchem Ausmaß Tetrabrombisphenol-A mit dieser Methode dehalogeniert werden kann, wurden Versuchsansätze von jeweils 5 g Tetralin, 1 g Tetrabrombisphenol-A und 1 g Calciumoxid im Bombenrohr 5 h auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Danach wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgeschüttelt und das Bromid durch Fällern mit Silbernitrat-Lösung nach Mohr bestimmt³²⁾. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.2 zusammengefasst.

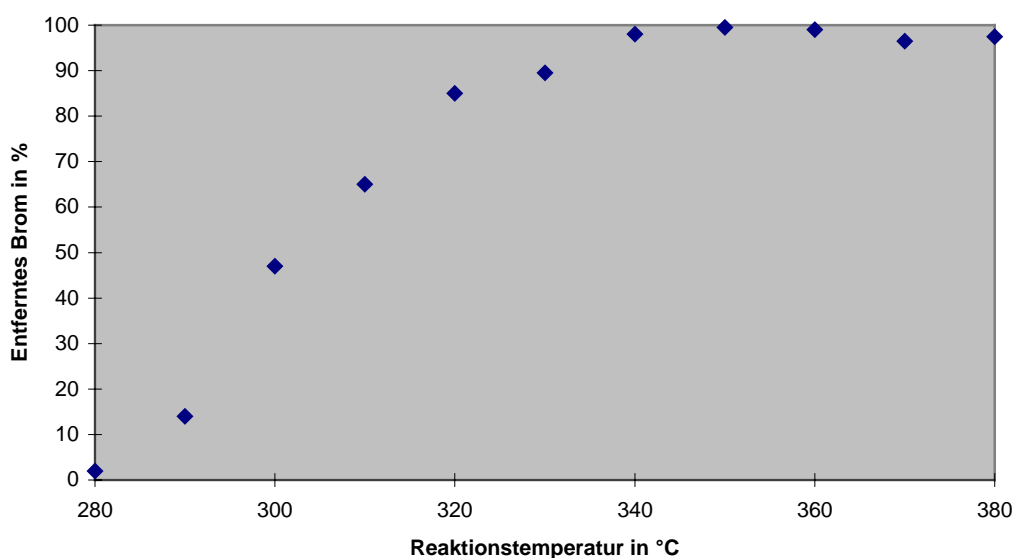


Abb. 5.2. Anteil des aus Tetrabrombisphenol-A entfernten Broms in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

Bei einer Temperatur von 350 °C gelingt die Dehalogenierung von Tetrabrombisphenol-A zu 99 %, wobei als Produkt aber kein reines Bisphenol-A entsteht, sondern verschiedene Spaltprodukte wie Phenol und p-Isopropylphenol. Dies ist von Bedeutung, da bei einer eventuellen Nutzung der Hydrogenolyseprodukte als sogenanntes "künstliches Rohöl" halogenierte Spaltprodukte unerwünscht wären.

6 Hydrierende Spaltung eines mit Kohlefasern verstärkten Epoxidharzes

Auch ein mit Kohlefasern verstärktes Epoxidharz wurde der hydrierenden Spaltung unterworfen. Hierbei war besonders die Frage interessant, ob die sehr teuren Kohlefasern dabei unzerstört zurückgewonnen und wiederverwertet werden können. Dazu wurde eine Platte eingesetzt, die nach dem sogenannten RTM (Resin Transfer Molding)-Verfahren aus einem aminisch gehärtetem Epoxidharz und 60 % Kohlefasern in Form eines unidirektionalen Geleges hergestellt wurde. In Abb. 6.1 und 6.2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kohlefasern gezeigt, die nach fünfstündiger Hydrogenolyse mit Tetralin aus dem Harz zurückerhalten wurden.

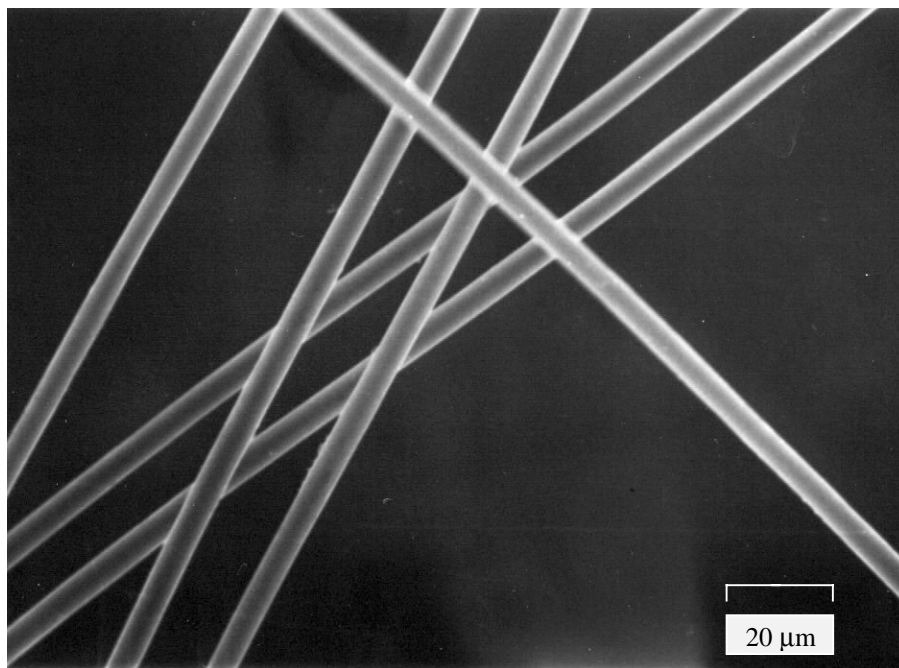


Abb. 6.1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von aus gehärteten Epoxidharz nach fünfstündiger Hydrogenolyse bei 340°C zurückgewonnenen Kohlefasern; Wasserstoffdonor: Tetralin.

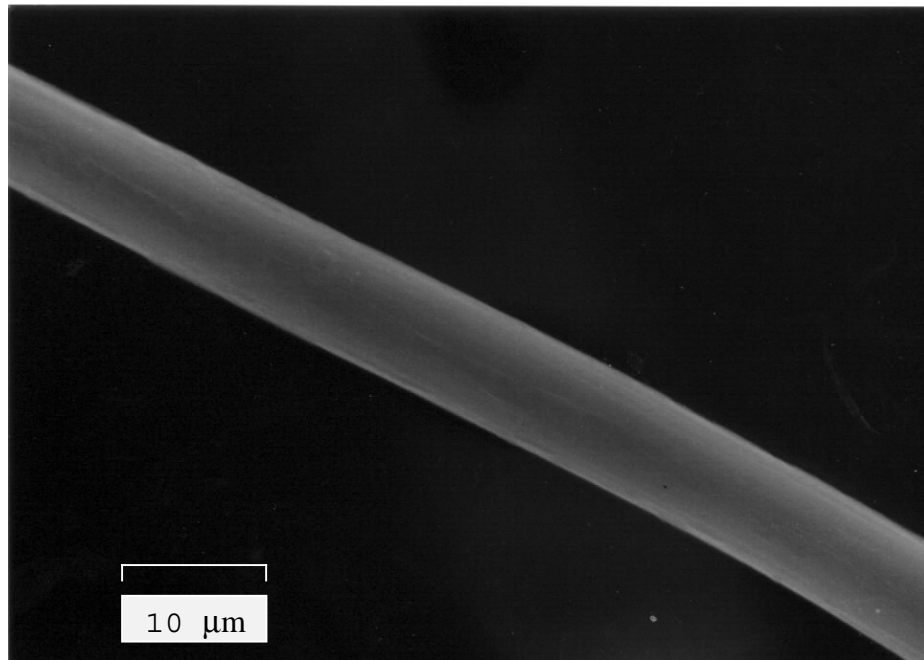


Abb. 6.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von aus gehärteten Epoxidharz nach fünfstündiger Hydrogenolyse bei 340°C zurückgewonnenen Kohlefasern; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Die Kohlefasern verhalten sich sowohl bei Verwendung von Tetralin als auch eines Tetralin/Ethanolamin-Gemisches inert. Weder unter dem Licht- noch unter dem Rasterelektronenmikroskop konnten Beschädigungen festgestellt werden. Die Zugfestigkeit der zurückgewonnenen Fasern betrug 3950 MPa, was etwa dem Wert der für die Herstellung des Formstoffs eingesetzten Kohlefasern entspricht.

7 Hydrogenolytischer Abbau eines vernetzten Phenol-Formaldehyd-Harzes

7.1 Experimentelle Befunde

Die Hydrogenolyse von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten mit Tetralin wurde bereits von Braun und Steffan¹⁰⁾ untersucht. Ergänzend dazu wurde zum Abbau eines Phenol-Formaldehyd-Harzes in der gleichen Weise vorgegangen wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Auch hier wurde ein Modellharz verwendet, um den störenden Einfluß der in technischen Harzen stets vorhandenen Verarbeitungshilfsmittel auszuschließen. Die Abbautemperatur wurde in einem Bereich von 370 bis 440 °C in Intervallen von 10 °C variiert. Die eingesetzten Harzproben wurden zuvor mit einer Siebmühle ($d_K \leq 2$ mm) gemahlen. Die in Abb. 7.1 gezeigten Ergebnisse bestätigen die von Braun und Steffan¹⁰⁾ gewonnenen Erkenntnisse.

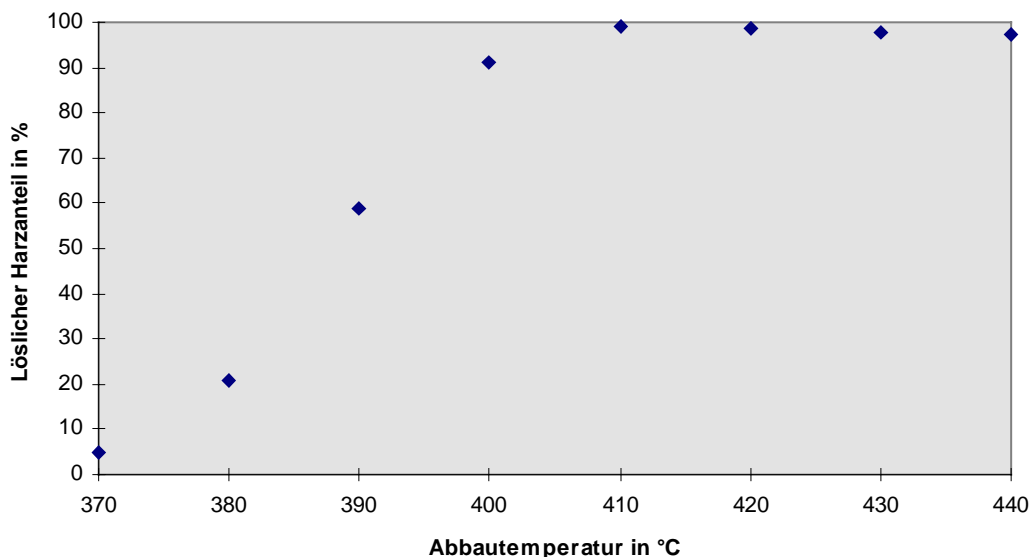


Abb. 7.1. Löslicher Anteil eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

Bei einer Temperatur von 410 °C erreicht der lösliche Harzanteil ein Maximum von 97.4 Gew.-%. Bei höheren Temperaturen ist ein leichter Rückgang der Umsatzes der

Harzverflüssigung zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb von 410 °C Fragmentierungsreaktionen der Tetralyl-Radikale zu Butylbenzol, Indan und Inden an Bedeutung gewinnen. Zur Bildung dieser Tetralin-Fragmente wird Wasserstoff benötigt, der dann nicht zum Transfer an die Harzpartikel zur Verfügung steht.

In Abb. 7.2 wird das Ergebnis der Variation der Reaktionszeit in einem Intervall von 1 bis 6 h gezeigt. Diese Versuchsreihe wurde bei einer Temperatur von 410 °C durchgeführt.

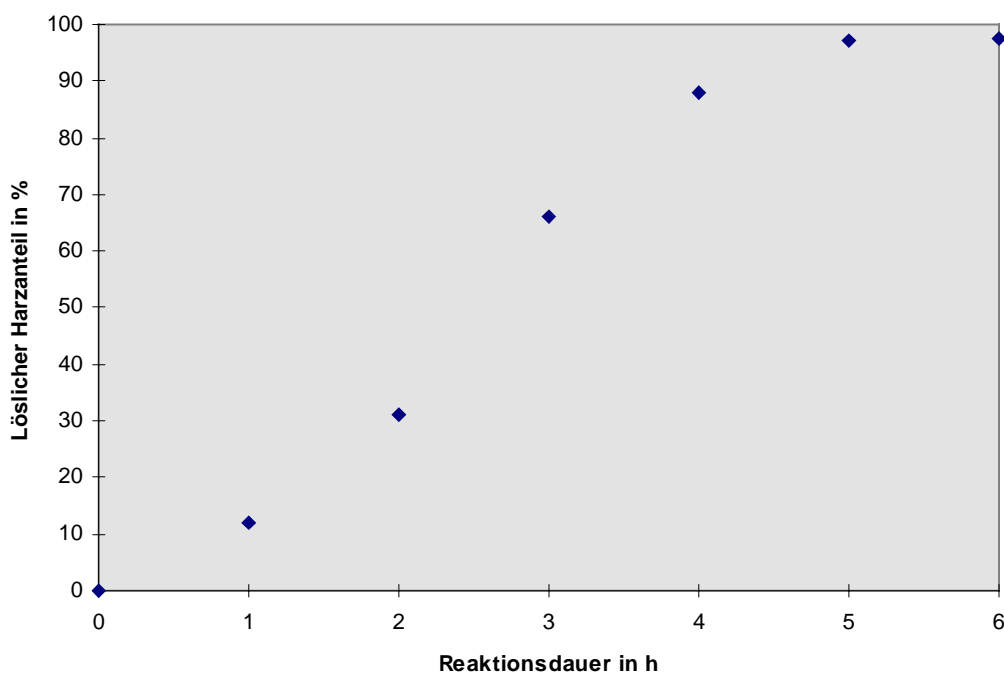


Abb. 7.2. Löslicher Harzanteil eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionstemperatur: 410 °C.

Oberhalb einer Reaktionsdauer von 5 h liegt der Umsatz zu löslichen Verbindungen im Bereich von über 97 Gew.-%. Erwähnenswert ist, daß die Harzpartikel mit zunehmender Reaktionsdauer durch die Wasserstoffaufnahme immer heller werden.

Der destillierbare Anteil der Abbauprodukte bezogen auf die Harzmasse wurde ebenfalls bestimmt. Bei einer Temperatur von 250 °C und 0,01 mbar wurden die flüchtigen Anteile abdestilliert und der Rückstand ausgewogen. Das Ergebnis ist in Abb. 7.3 gezeigt.

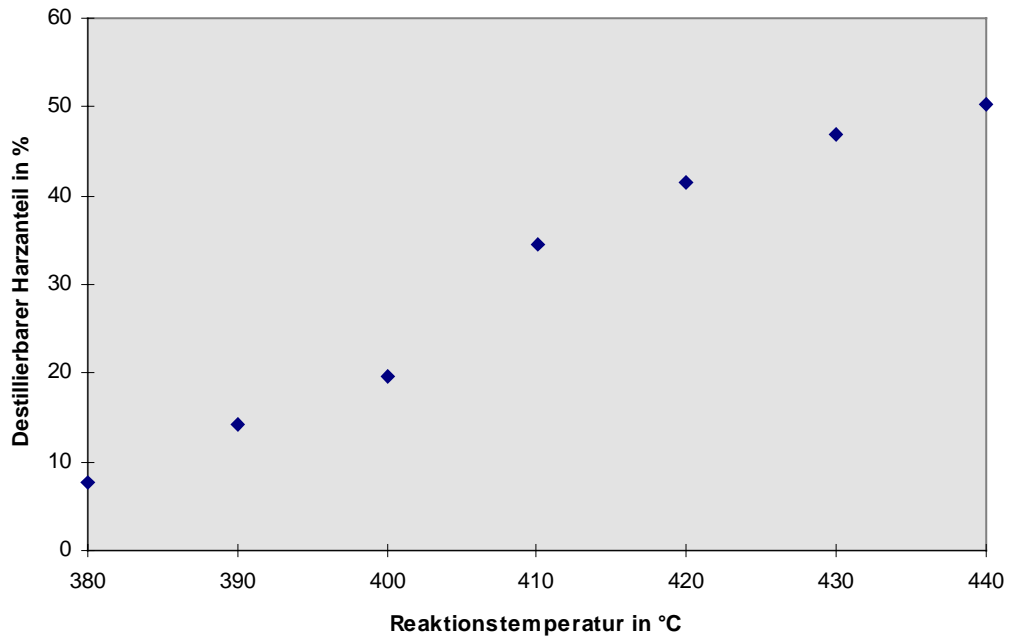


Abb. 7.3. Destillierbarer Anteil der Abbauprodukte eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes bezogen auf die eingesetzte Harzmasse; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Bei 410 °C wird das Harz zwar zu 97.4 Gew.-% in lösliche Produkte überführt, der destillierbare Anteil der Abbauprodukte beträgt jedoch nur 34.5 Gew.-%. Bei einer Abbautemperatur von 440 °C läßt sich das Harz zu etwa 50 Gew.-% in flüchtige Verbindungen spalten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Methylenbrücken im Harz nicht quantitativ gespalten werden und so noch zwei- und mehrkernige Phenole vorliegen, die nicht destillierbar sind.

7.2 Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur

Auch beim Abbau von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten wurde mit von 7H-Benz[de]anthracen keine Senkung der Reaktionstemperatur erzielt. Unter Rückfluß konnte mit 9,10-Dihydroanthracen bei einer Reaktionszeit von 48 h kein meßbarer Umsatz zu löslichen Verbindungen erreicht werden. Durch Verwendung eines Gemisches von Tetralin/Ethanolamin (50/50)(w/w) ließ sich jedoch, wie in Abb. 7.4 gezeigt, die Hydrogenolyse unter wesentlich milderen Bedingungen durchführen.

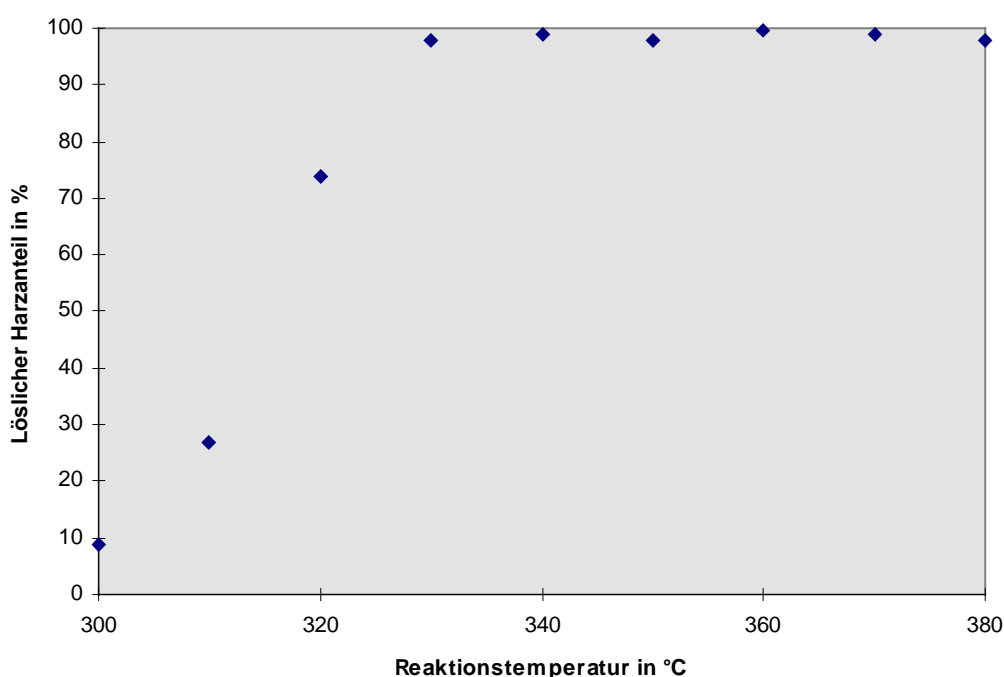


Abb. 7.4. Löslicher Anteil eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionsdauer: 5 h; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Bereits bei 330 °C läßt sich das vernetzte Harz zu 98 Gew.-% in lösliche Verbindungen überführen, während bei der Verwendung von Tetralin dafür 410 °C erforderlich sind. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit bei 330 °C ist in Abb. 7.5 dargestellt.

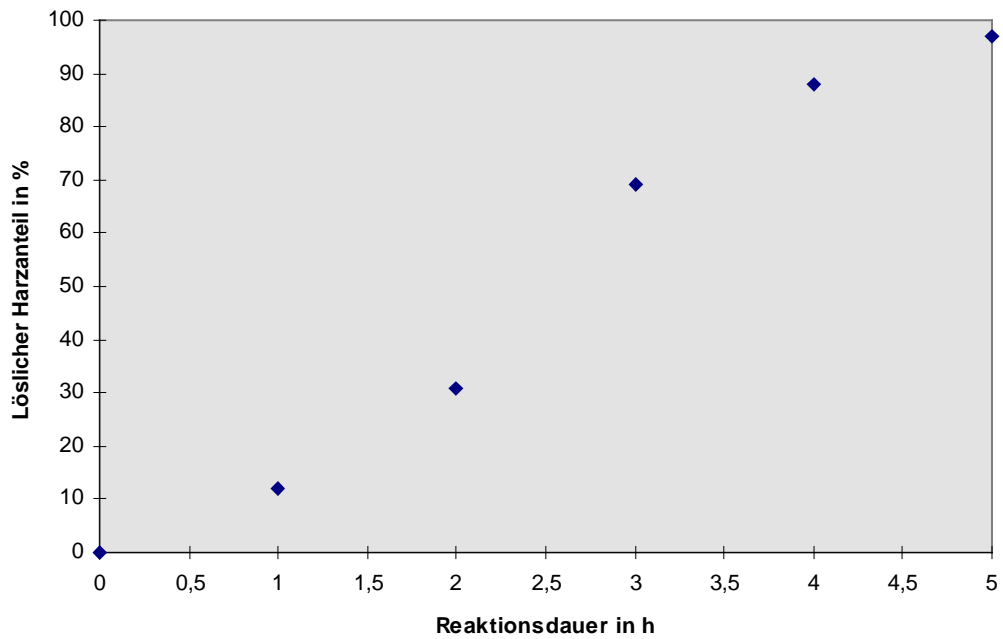
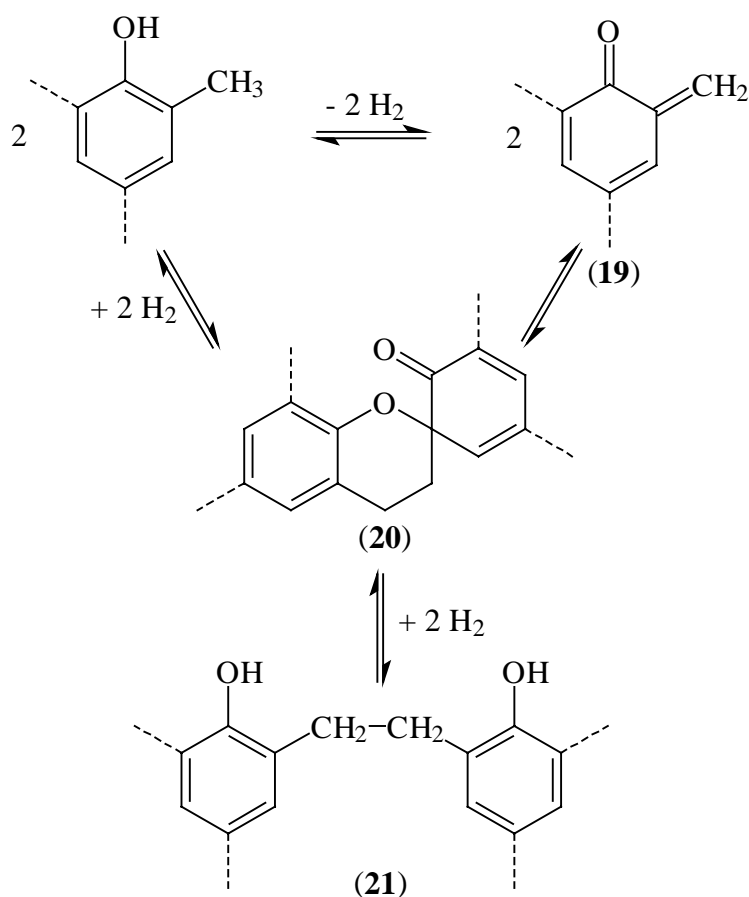


Abb. 7.5. Löslicher Anteil eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Abbautemperatur: 330 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50)(w/w).

Um den maximalen Umsatz von 98 % zu erreichen, ist eine Reaktionsdauer von etwa 5 h erforderlich. Bei niedrigeren Temperaturen als 330 °C lassen sich auch mit Reaktionszeiten von 1 d keine Umsätze über 90 % erzielen. Ebenso läßt sich das Harz nicht vollständig spalten, wenn auf einen Wasserstoffüberträger verzichtet und nur Ethanolamin verwendet wird.

7.3 Reaktionen eines gehärteten Phenol-Formaldehyd-Harzes bei der Hydrogenolyse

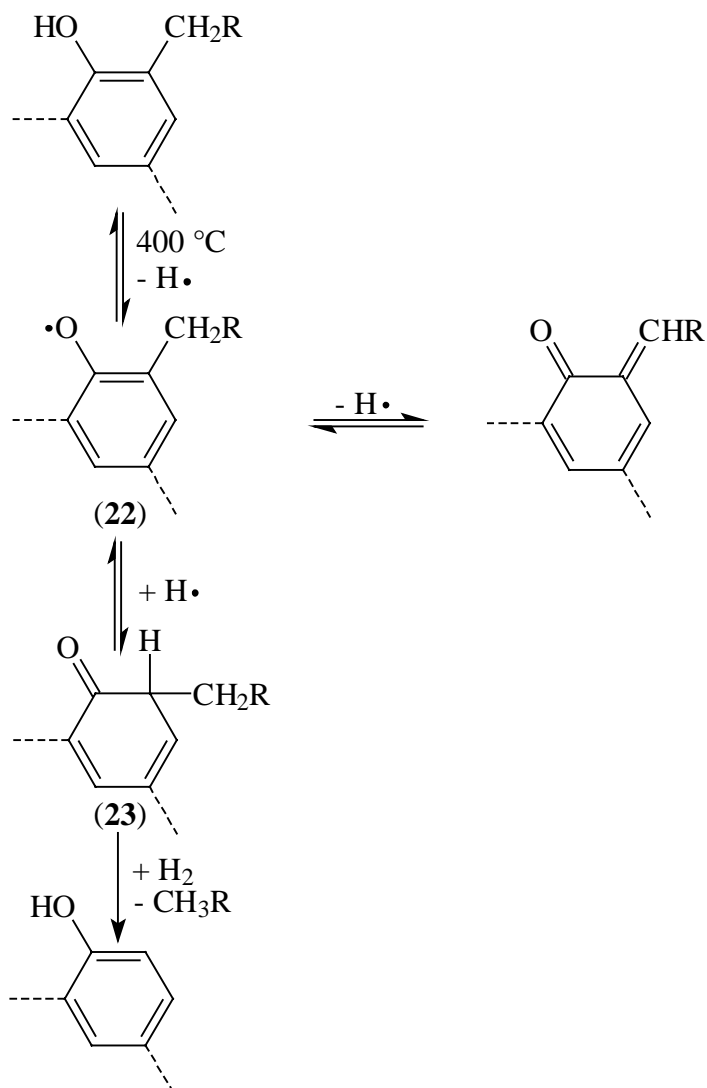
In Pyrolyseversuchen wurde nachgewiesen, daß ausgehärtete Phenolharze bei Temperaturen um 400 °C nur eine sehr geringe Neigung zur thermischen Spaltung zeigen¹⁰⁾. Es muß daher angenommen werden, daß die Methylenbrücken des Harzes in diesem Temperaturbereich noch stabil sind. Vielmehr wurde beobachtet, daß Phenol-Formaldehyd-Harze selbst im Resit-Zustand thermische Umwandlungen eingehen, die zu einer weiteren Vernetzung führen^{33,34)}. Dieser Sachverhalt wird in Schema 7.1 verdeutlicht.



Schema 7.1. Vernetzungsreaktion eines Phenol-Formaldehyd-Harzes nach³³⁾.

Die Reaktionen setzen unter Bildung reaktiver chinoider Zwischenprodukte (19) ein, die auch in Abwesenheit von Sauerstoff entstehen. O-Chinonmethide (19) können unter Bildung von Spiro-(chroman-2,1'-3',5'-cyclohexadien-2'-on)-Derivaten (20) dimerisieren, die auch als cyclische Chinolether bezeichnet werden. Diese

Verbindungen können hydrogenolytisch zu 2,2'-Dihydroxy-1,2-diphenylmethan-Derivaten (**21**) umgesetzt werden. Die bei ca. 400 °C zur Spaltung des Netzwerks führenden Reaktionen werden in Schema 7.2 dargestellt.



Schema 7.2. Hydrogenolytische Spaltung einer Methylenbrücke nach¹⁰⁾.

Bei Temperaturen um 400 °C werden Phenoxy-Radikale (**22**) erzeugt. Diese können in reversibler Reaktion ein Wasserstoff-Atom aufnehmen und in ein 1,3-Cyclohexadienon (**23**) übergehen. Unter Wasserstoffaufnahme und durch Spaltung einer Methylenbrücke kann diese Verbindung dann rearomatisieren. Gibt das Phenoxy-Radikal dagegen ein Wasserstoff-Atom ab, gelangt man zu einem Chinonmethid, das die in Schema 7.1 gezeigten Vernetzungsreaktion eingehen kann. Der hohe Umsatz zu tetralinlöslichen Verbindungen zeigt jedoch, dass die Bildung der Chinonmethide bei der Hydrogenolyse nicht die Hauptreaktion sein kann.

7.4 Analyse der Abbauprodukte

Die gaschromatographische Untersuchung der destillierbaren Abbauprodukte eines Phenol-Formaldehyd-Harzes wurde nach der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Säulentemperatur betrug zunächst 90 °C und wurde mit einer Rate von 2 °C/min erhöht. Nachdem 160 °C erreicht waren, wurde mit 15 °C/min bis 300 °C aufgeheizt. In Abb. 7.6 ist das Chromatogramm gezeigt, in Tab. 7.1 die Zuordnung der Peaks.

Tab. 7.1. Identifizierung der Peaks des Chromatogramms der Abbauprodukte eines vernetzten Phenol-Formaldehyd-Harzes.

Peaknummer	Verbindung
1	Butylbenzol
2	Phenol
3	Inden
4	Indan
5	o-Kresol
6	p-Kresol
7	2,6-Xylenol
8	Tetralin
9	Naphthalin
10	2,4-Xylenol

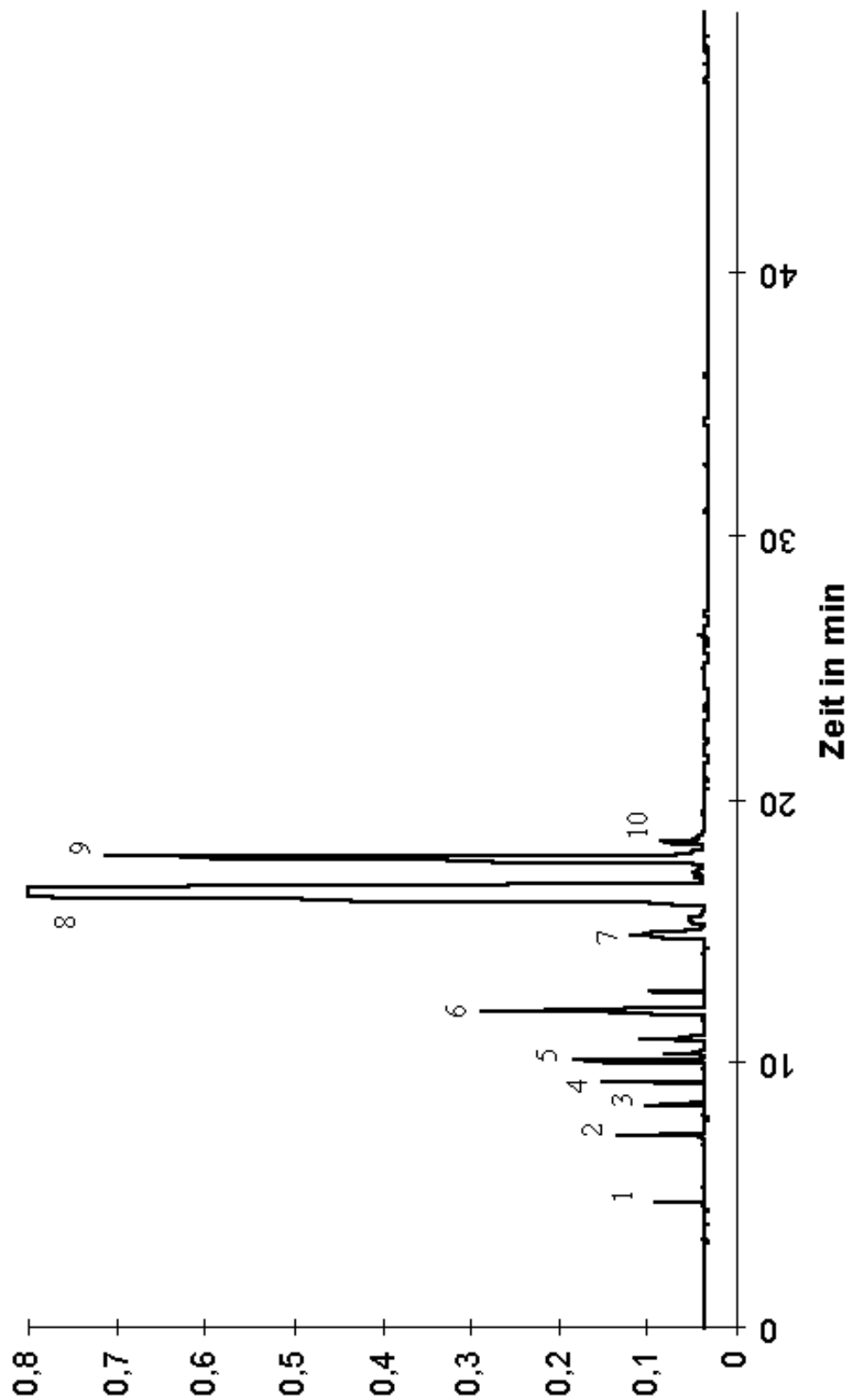


Abb. 7.6. Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines vernetzten Phenol-Formaldehyd-Harzes; Wasserstoffdonor: Tetralin; Abbautemperatur: 410 °C; Flammenionisationsdetektor.

Die auf das Phenol-Formaldehyd-Harz zurückzuführenden Abbauprodukte sind Phenol, o- und p-Kresol, 2,4-Xylenol sowie 2,6-Xylenol. In Abb. 7.7 ist die Temperaturabhängigkeit der Bildung von Phenol und der Kresole dargestellt.

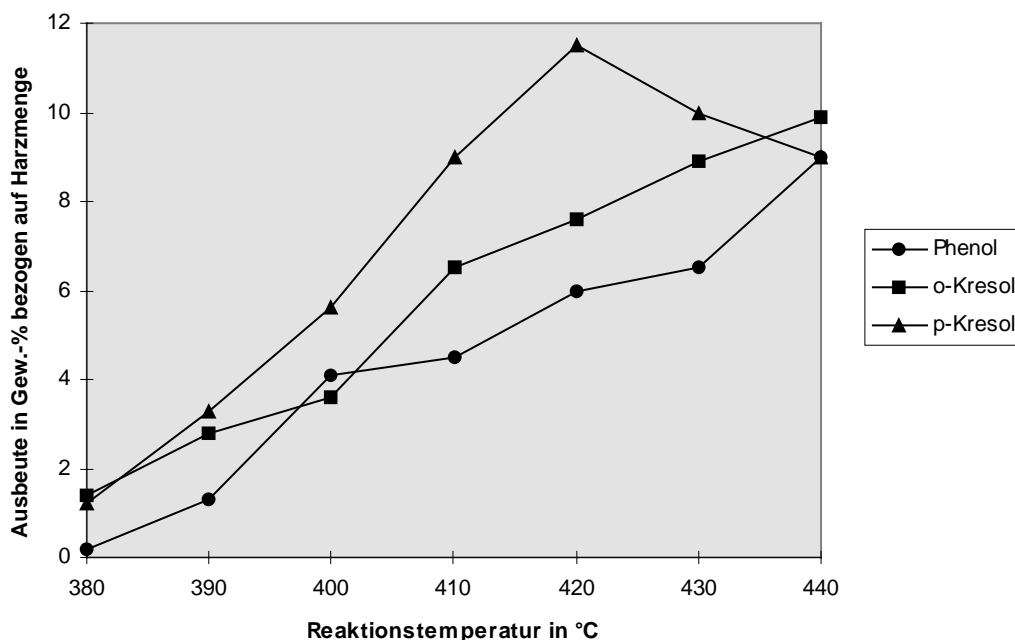


Abb. 7.7. Ausbeuten an Phenol und Kresolen bezogen auf die eingesetzte Harzmasse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur.

Bei 410 °C lassen sich etwa 19 Gew.-% der Harzmasse als Phenol und Kresole zurückgewinnen. Bei einer Abbautemperatur von 440 °C steigt dieser Anteil auf 27 Gew.-%. Wird die Hydrogenolyse bei diesen Temperaturen durchgeführt, so fragmentieren allerdings etwa 10 % des eingesetzten Tetralins zu Indan, Inden und Butylbenzol.

Von den nicht destillierbaren Abbauprodukten des Phenol-Formaldehyd-Harzes wurden ein Gelchromatogramm (Abb. 7.8) und ein MALDI-Massenspektrum³⁵⁾ (Abb. 7.9) aufgenommen.

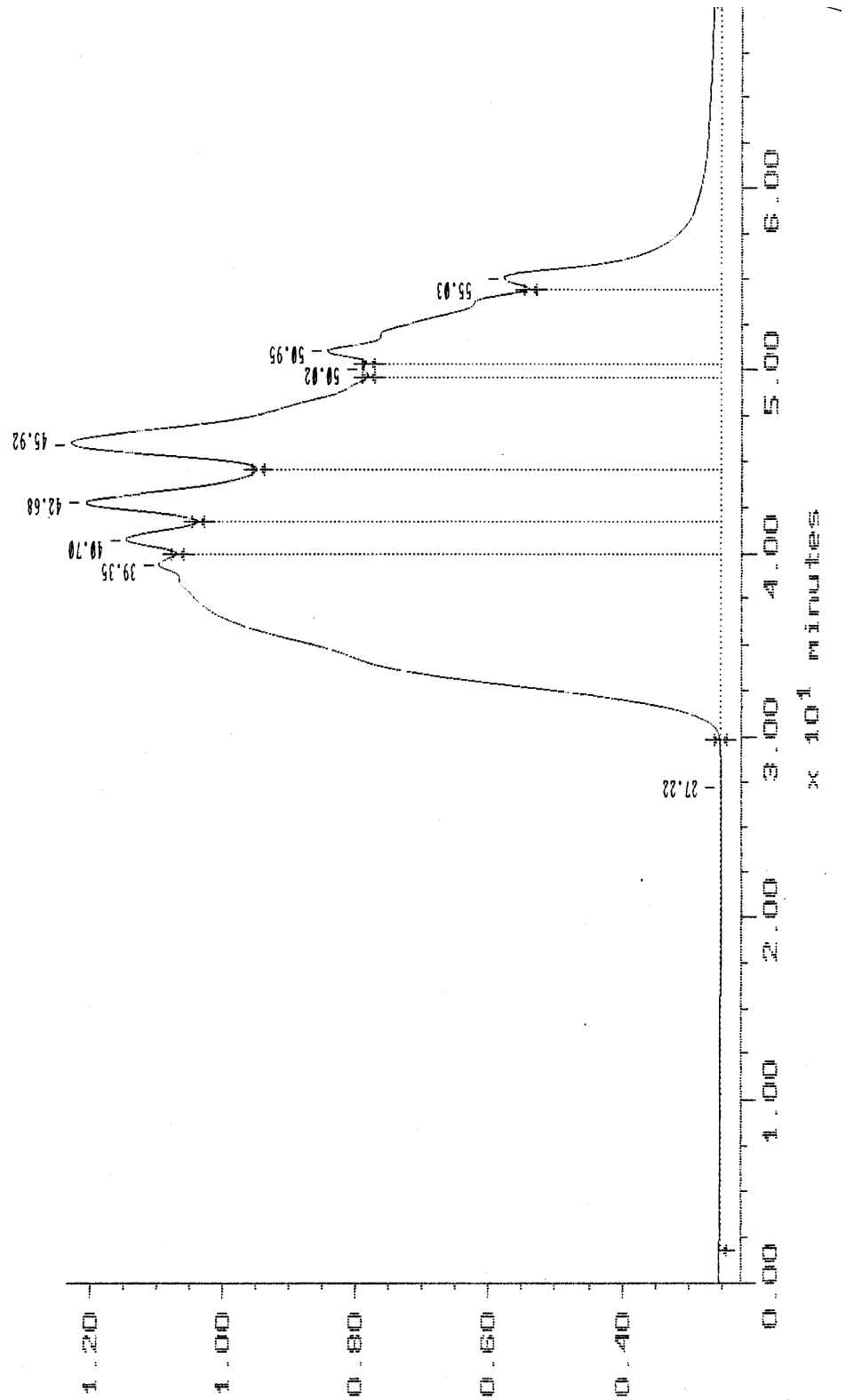


Abb. 7.8. Gelchromatogramm der nicht destillierbaren Abbauprodukte eines Phenol-Formaldehyd-Harzes.

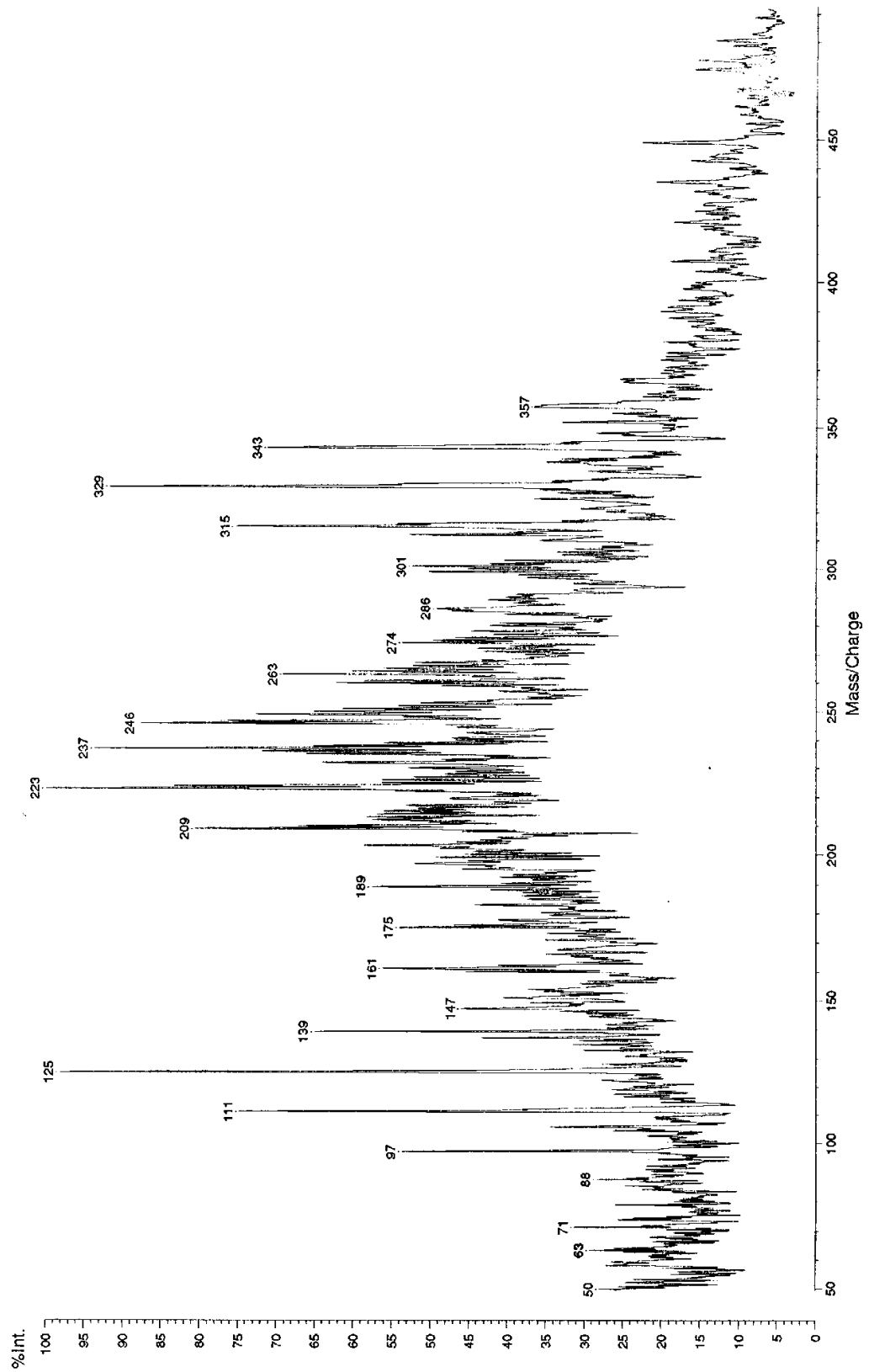


Abb. 7.9. MALDI-Massenspektrum der nicht destillierbaren Abbauprodukte eines Phenol-Formaldehyd-Harzes.

Aus dem Gelchromatogramm und dem MALDI-Massenspektrum lassen sich einige Aufschlüsse über die Struktur der Abbauprodukte gewinnen. Im Gelchromatogramm rühren die Peaks bei 50.02 und 50.95 min von Naphthalin bzw. Tetralin her. Beide Substanzen sollten eigentlich durch die destillative Aufarbeitung entfernt worden sein, was aber offensichtlich nicht quantitativ gelang. Die weiteren Peaks bei 45.52, 42.86, 40.70 und 39.35 sind strukturisomeren 2-, 3-, 4- und 5-kernigen Phenolen mit partieller Methylsubstitution zuzuordnen.

Diese Überlegungen werden durch das Massenspektrum gestützt, da die Massen der zuvor erwähnten Verbindungen dort erscheinen. Es ist allerdings zu beachten, daß von den im Massenspektrum erhaltenen Werten jeweils noch die Masse des Na^+ -Ions abgezogen werden muß. So ist der Peak bei 223 m/z einem unsubstituierten zweikernigen Phenol und bei 237 m/z einem einfach methylysubstituierten zweikernigen Phenol zuzuordnen. Bei 329, 343 und 357 m/z erscheinen die dreikernigen Phenol ohne bzw. mit ein- und zweifacher Methylsubstitution.

8 Spaltung eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes

8.1 Experimentelle Befunde

Der Abbau eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters wurde in gleicher Weise durchgeführt, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der Polyester wurde aus 1,2-Propandiol, Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid hergestellt. Es handelte sich um ein Modellharz ohne Füll- und Verstärkungsstoffe, das vor dem Abbau mit einer Siebmühle zerkleinert ($d_K \leq 2 \text{ mm}$) wurde. Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Spaltung mit Tetralin untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.1 zusammengestellt.

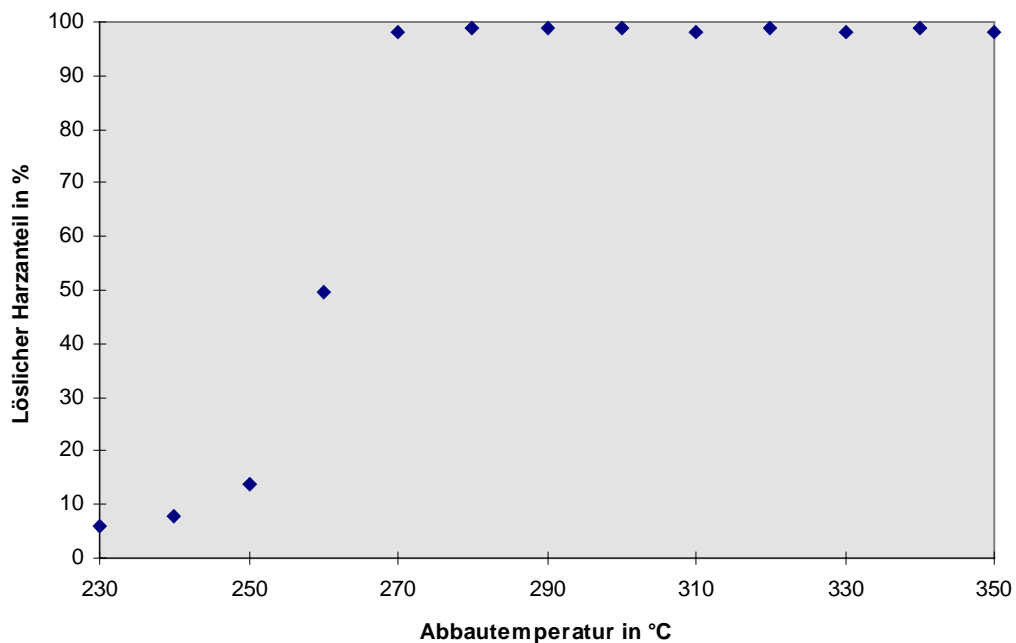


Abb. 8.1. Löslicher Anteil eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

Schon bei 270 °C läßt sich das Harz quantitativ in lösliche Verbindungen spalten. Die erhaltenen Abbauprodukte waren zweiphasig. Die obere Phase bestand nach

gaschromatographischen Untersuchungen hauptsächlich aus Tetralin und Naphthalin, während sich in der unteren, viskoserer Phase polarere Abbauprodukte wie Phthalsäureanhydrid und Propylenglycol befanden.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit bei 280 °C ist in Abb. 8.2 dargestellt.

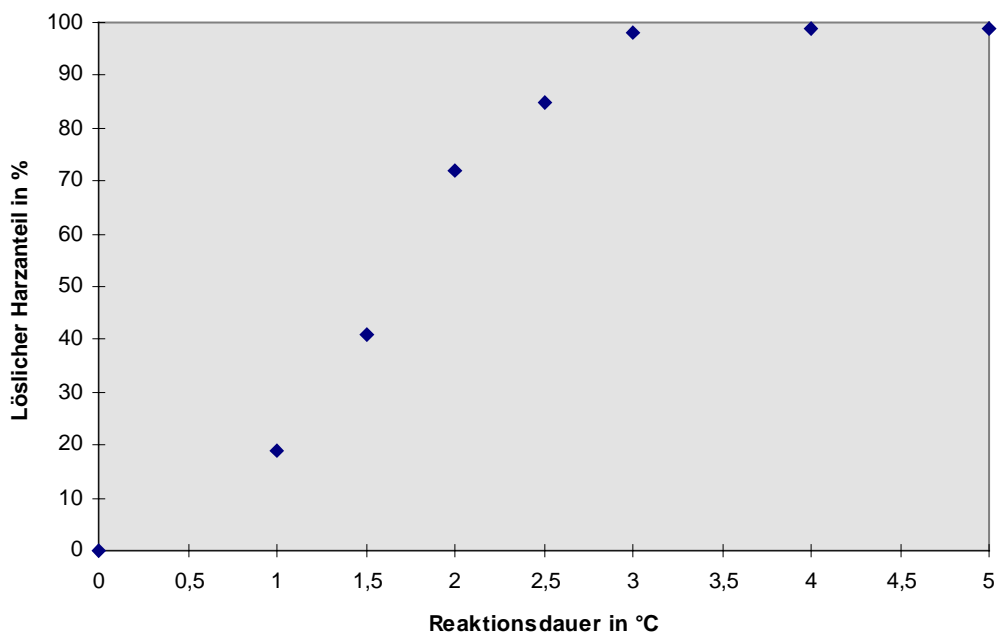


Abb. 8.2. Löslicher Anteil eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionstemperatur: 280 °C.

Nach 3 h bei einer Temperatur von 280 °C wird eine quantitative Spaltung des Harzes in lösliche Verbindungen erreicht.

8.2 Versuche zur Senkung der Reaktionstemperatur

Auch bei der hydrierenden Spaltung von ungesättigten Polyesterharzen konnte durch den Einsatz von 7H-Benz[*de*]anthracen keine Senkung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Wie in Abb. 8.3 gezeigt wird, ließ sich die Reaktion jedoch durch die Zugabe von Ethanolamin unter milderen Bedingungen durchführen.

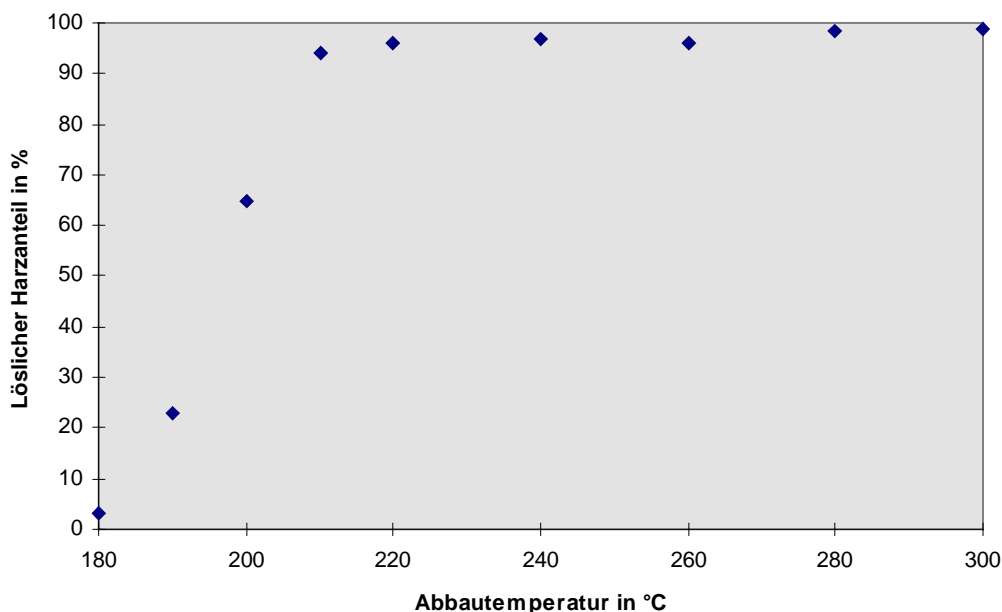


Abb. 8.3. Löslicher Anteil eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Reaktionsdauer: 5 h; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Bereits bei 210 °C beträgt der Umsatz zu löslichen Verbindungen 95.5 Gew.-%. Eine Spaltung zu über 99 % wird jedoch erst bei einer Abbautemperatur von 300 °C erreicht. In Abb. 8.4 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit aufgetragen.

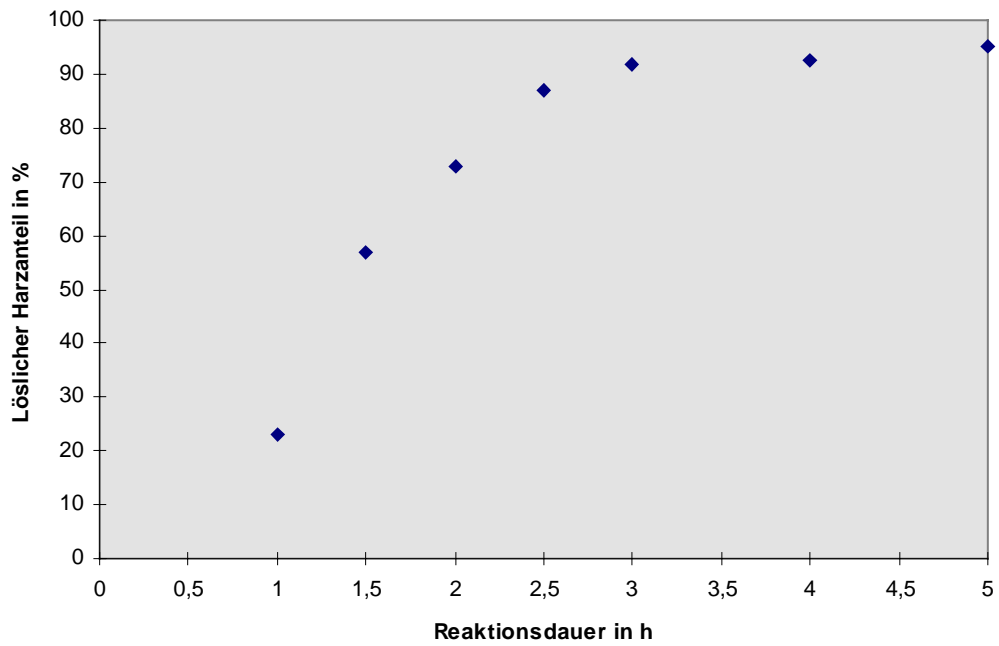


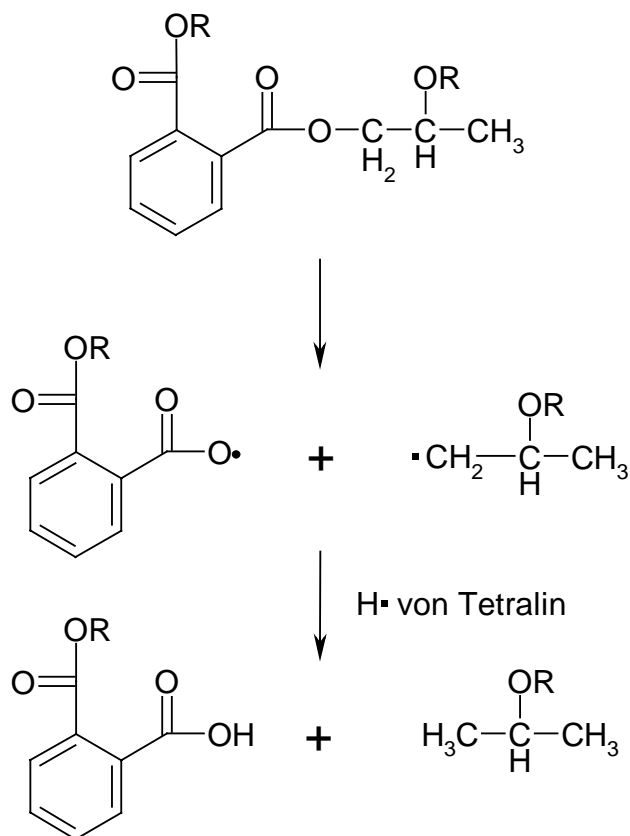
Abb. 8.4. Löslicher Anteil eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Abbautemperatur: 210 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin/Ethanolamin (50/50) (w/w).

Nach 3 h ist ein Umsatz von 93 Gew.-% erreicht, und die Reaktion schreitet nur noch langsam voran. Beim verbleibenden unlöslichen Rest handelt es sich um eine farblose, hochviskose Masse.

8.3 Reaktionen eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters bei der Spaltung

Aus Pyrolyseversuchen^{36,37)} ist bekannt, daß für die Spaltung von Polyestern aus 1,2-Propandiol, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid verschiedene Reaktionen in Frage kommen. Als wichtigste Mechanismen werden hier die Acyl-Sauerstoff-, die Alkyl-Sauerstoff- und die β -Spaltung diskutiert.

Bei der homolytischen Alkyl-Sauerstoff-Spaltung (Schema 8.1), die auch beim Abbau von anhydridisch gehärteten Epoxidharzen eine Rolle spielt, sättigen sich die entstehenden Radikale durch Abstraktion von Wasserstoff aus dem Harzgerüst oder von Tetralin ab.



Schema 8.1. Alkyl-Sauerstoff-Spaltung einer Esterbindung.

Diese Reaktion führt in letzter Konsequenz zu Phthalsäure bzw. deren Anhydrid und zu Naphthalin, das durch die Abstraktion von Wasserstoffatomen aus Tetralin entsteht. Die quantitative Bestimmung des Naphthalins (Abb. 8.5) ergab jedoch, daß

bei Temperaturen um 270 °C, bei denen das Harz bereits zu 99 Gew.-% in lösliche Produkte überführt werden kann, nur sehr wenig Wasserstoff übertragen wurde.

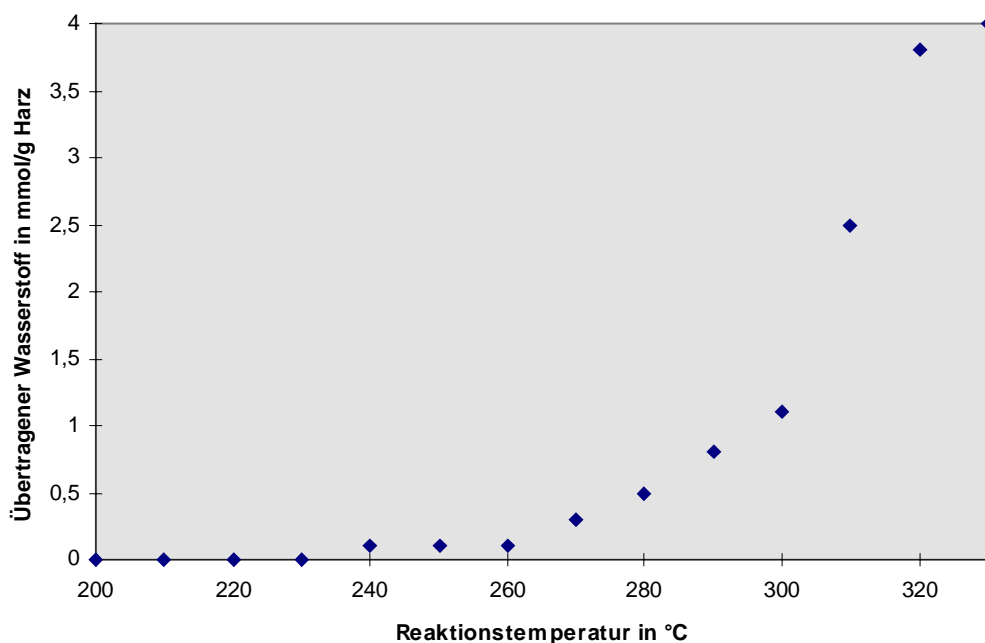
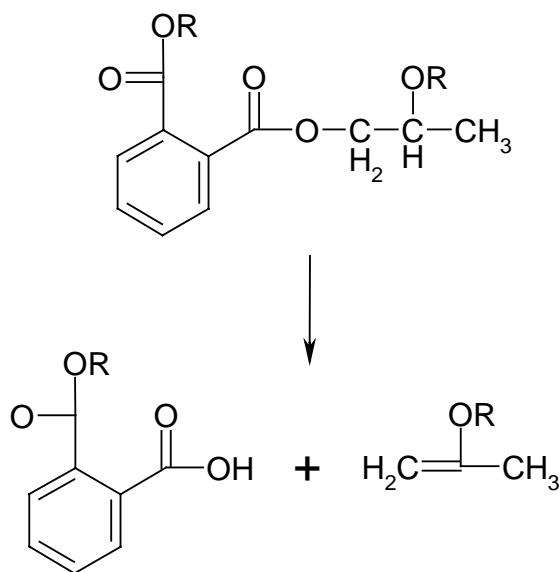


Abb. 8.5. Auf das vernetzte ungesättigte Polyesterharz übertragener Wasserstoff in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

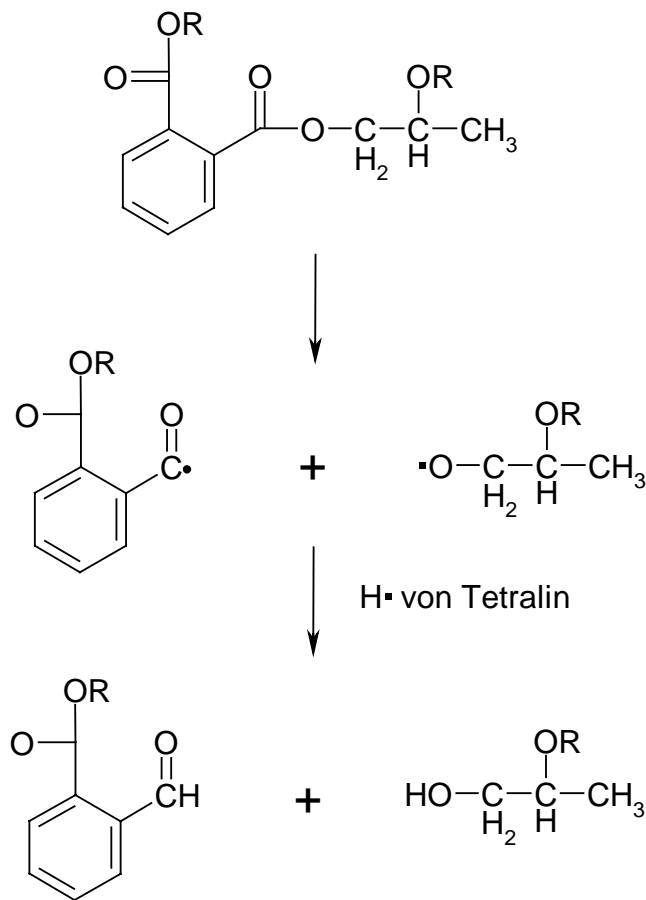
Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei Temperaturen unterhalb von 310 °C vornehmlich β -Spaltung³⁸⁾ (Schema 8.2) auftritt.



Schema 8.2. β -Spaltung einer Esterbindung.

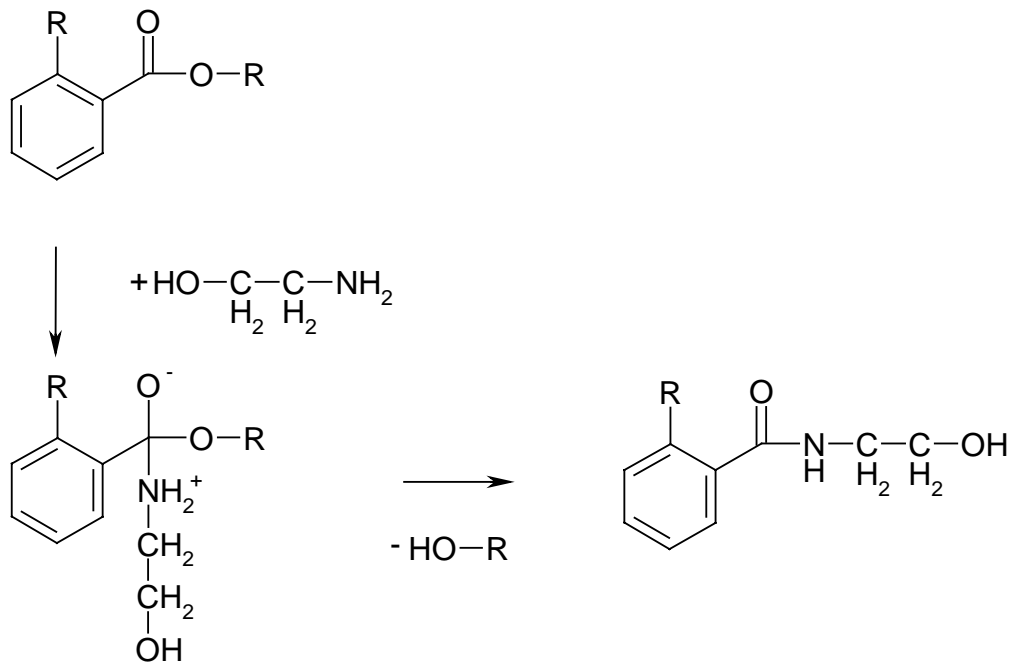
Für die β -Spaltung ist keine Zufuhr von Wasserstoff notwendig. Unterhalb von 300 °C findet also keine hydrierende Spaltung des ungesättigten Polyesters statt, sondern vielmehr eine Pyrolyse.

Die Alkyl-Sauerstoff- und die β -Spaltung führen jedoch nicht zur Entstehung des durch die Gaschromatographie in geringen Mengen nachgewiesenen 1,2-Propandiols. Dessen Bildung kann durch eine homolytische Acyl-Sauerstoff-Bindungsspaltung³⁹⁾ (Schema 8.3) erklärt werden.



Schema 8.3. Acyl-Sauerstoff-Spaltung einer Esterbindung.

Die Beschleunigung der Abbaureaktion durch Ethanolamin kommt durch aminolytische Spaltung der Esterbindung unter Bildung von Säureamiden zustande. Diese Reaktion ist in Schema 8.4 dargestellt.



Schema 8.4. Aminolytische Spaltung einer Esterbindung.

8.4 Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte

Die gaschromatographische Untersuchung der Abbauprodukte eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes wurde nach der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Säulentemperatur betrug zunächst 90 °C und wurde mit 2 °C/min erhöht. Nachdem 160 °C erreicht waren, wurde mit 15 °C/min bis 300 °C aufgeheizt. In Abb. 8.6 ist das Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines ungesättigten Polyesterharzes dargestellt. In Tab. 8.1 ist die Zuordnung der Peaks aufgeführt.

Tab. 8.1. Identifizierung der Peaks des Gaschromatogramms der Abbauprodukte eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters.

Peaknummer	Verbindung
1	Benzol
2	Ethylbenzol
3	Styrol
4	Butylbenzol
5	Inden
6	Indan
7	1,2-Propandiol
8	Maleinsäureanhydrid
9	Tetralin
10	Naphthalin
11	Phthalsäureanhydrid
12	Benzoessäure

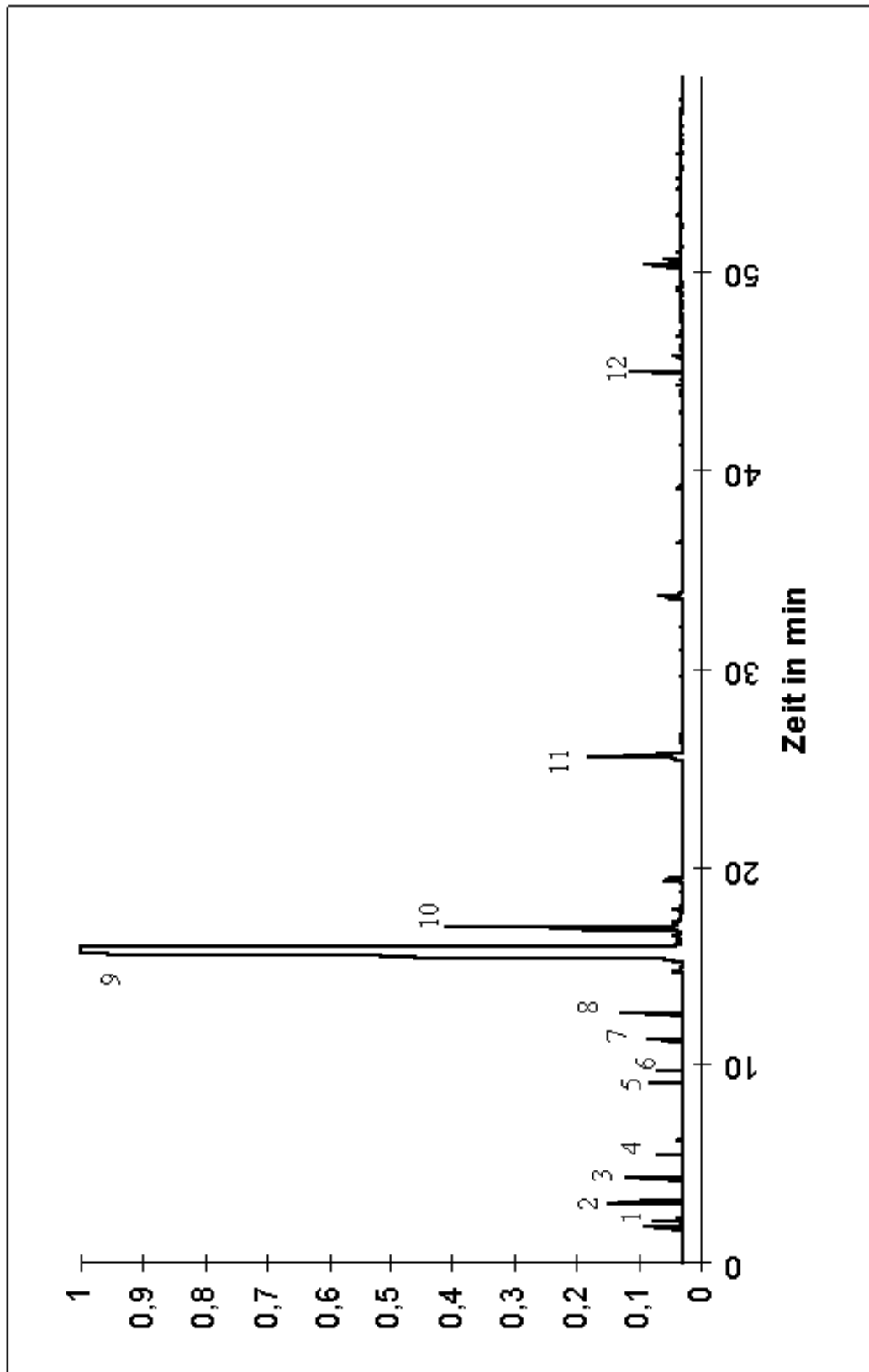


Abb. 8.6. Gaschromatogramm der Abbauprodukte eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesterharzes; Wasserstoffdonor: Tetralin; Abbau-temperatur: 350 °C.

In Abb. 8.7 ist die Ausbeute an Maleinsäure- und Phthalsäureanhydrid sowie deren Fragmenten dargestellt.

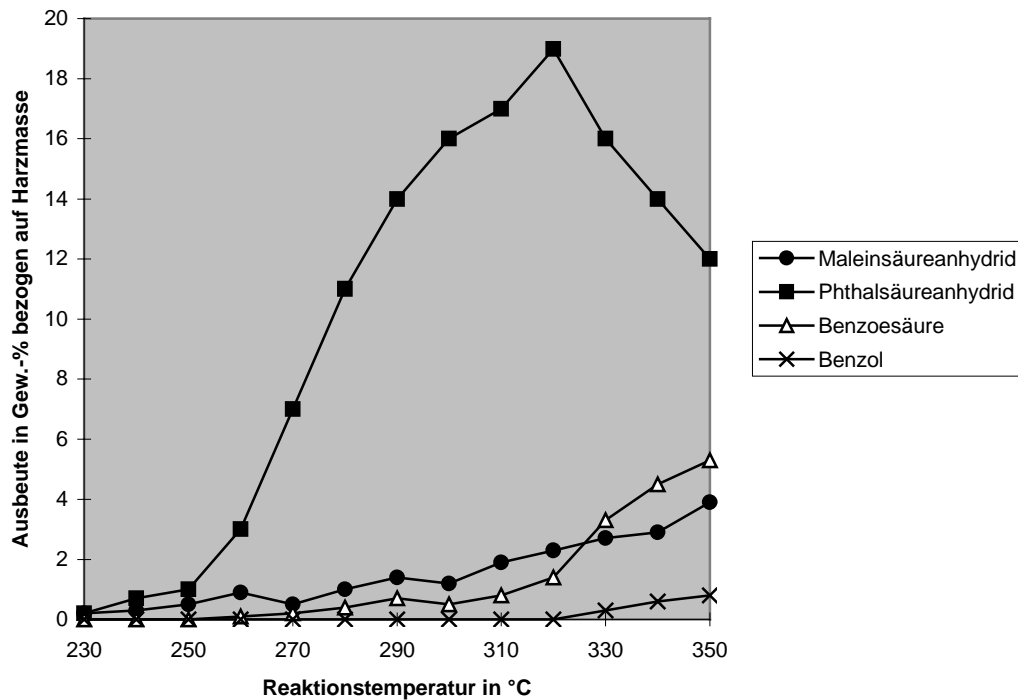


Abb. 8.7. Ausbeuten an Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid sowie deren Fragmenten bezogen auf die eingesetzte Harzmasse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur.

Die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid durchläuft bei 320 °C ein Maximum von 18.9 Gew.-%. Das Phthalsäureanhydrid, dessen Anteil in der Harzrezeptur etwa 20 Gew.-% beträgt, kann also fast quantitativ zurückerhalten werden. Bei höheren Temperaturen gewinnen die Fragmentierungsreaktionen zu Benzoessäure und Benzol an Bedeutung. Die Ausbeuten an Maleinsäureanhydrid sind relativ gering, was auf die Vernetzung mit Styrol zurückzuführen ist.

Ethylbenzol und Styrol werden erst bei Abbautemperaturen oberhalb von 320 °C gebildet. Man erreicht bei 350 °C Ausbeuten von 4.5 bzw. 5 Gew.-%, was wohl auf eine Depolymerisation der Polystyrolsegmente zurückzuführen ist.

9 Hydrogenolytischer Abbau eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes

Zum Abbau eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Es handelte sich hierbei um ein Modellharz ohne Zusätze. Die Reaktionstemperatur wurde in einem Bereich von 280 bis 400 °C variiert. Da die Abbauprodukte aufgrund ihrer hohen Polarität nur zu einem geringen Teil tetralinlöslich waren, wurden sie in Dimethylformamid aufgenommen; der unlösliche Rückstand wurde ausgewogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 9.1 dargestellt.

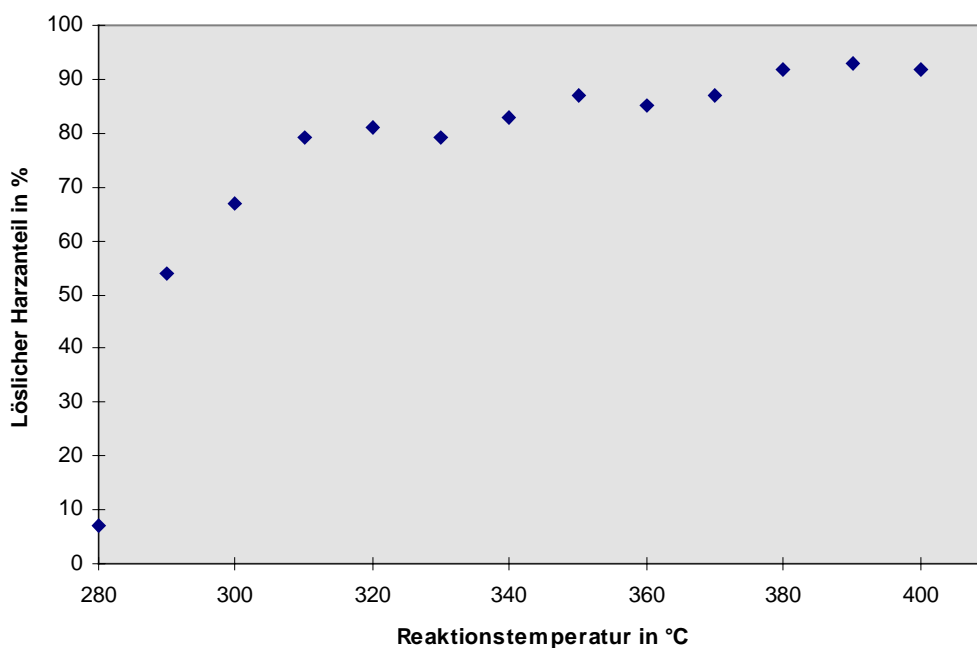
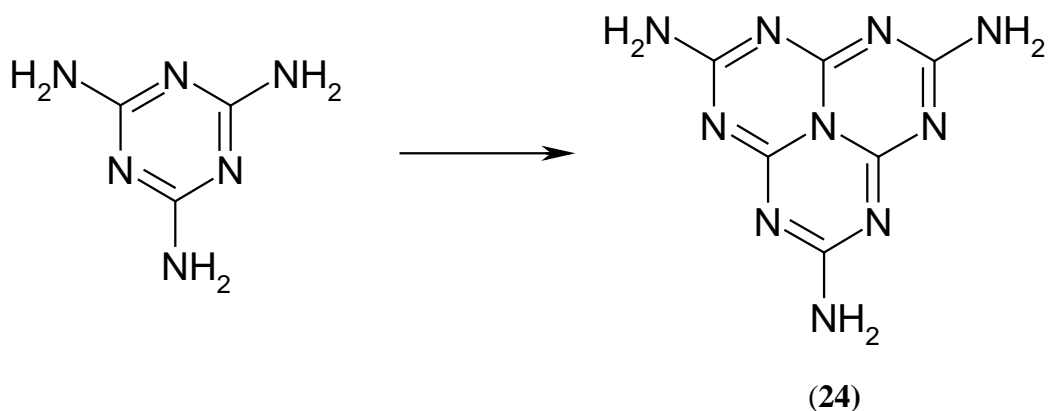


Abb. 9.1. Löslicher Anteil eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes nach fünfstündiger Hydrogenolyse in Abhängigkeit von der Abbautemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Der Umsatz zu löslichen Verbindungen erreicht bei 320 °C etwa 80 Gew.-% und steigt bis 93 Gew.-% bei 410 °C. Beim Öffnen des Bombenrohrs entwich Ammoniak, der aber aufgrund der apparativen Gegebenheiten nicht quantifiziert werden konnte. Die unlöslichen Rückstände oberhalb 300 °C bestanden aus einer grauen kristallinen Substanz mit einem stäbchenförmigen Habitus und einem

vergleichsweise hohen Anteil an verkohlten Rückständen. Nach MALDI-Massenspektrometrischer Analyse handelte es sich dabei um Melem (**24**), das bei Temperaturen von etwa 350 °C aus Melamin entsteht^{40,41} (Schema 9.1).



Schema 9.1. Bildung von Melem aus Melamin.

Diese Reaktion führt mit steigenden Temperaturen zu noch höhermolekularen Kondensationsprodukten, die ebenfalls schwerlöslich sind. Dadurch erklärt sich, warum keine Umsätze über 93 Gew.-% zu erreichen waren.

In Abb. 9.2 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit aufgetragen.

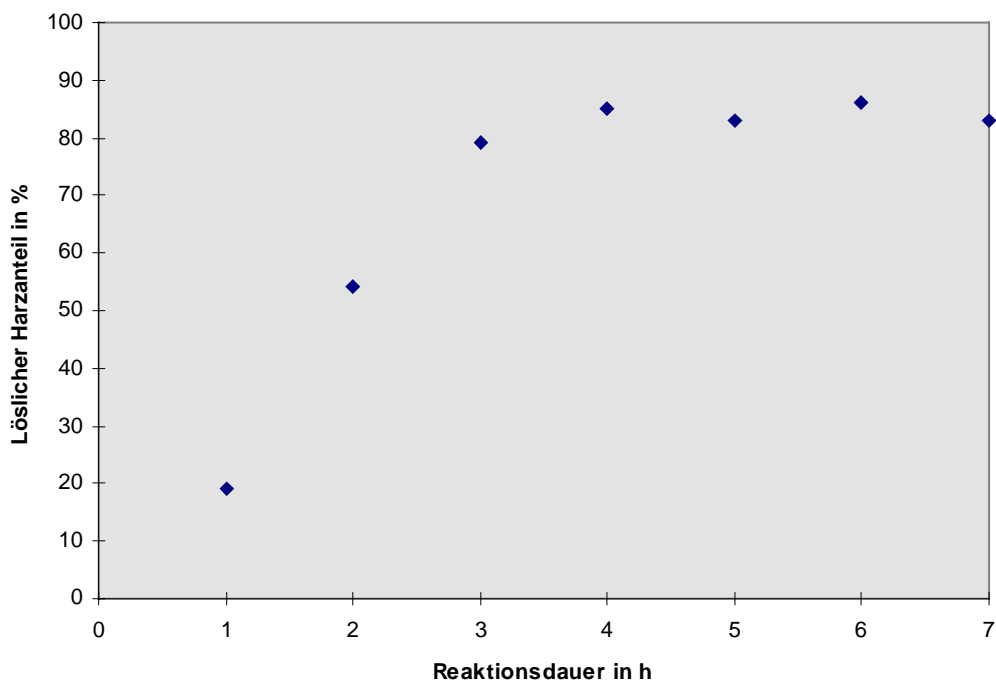


Abb. 9.2. Löslicher Anteil eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer; Reaktionstemperatur: 350 °C; Wasserstoffdonor: Tetralin.

Bei einer Reaktionsdauer von 4 h und 350 °C erreicht der Umsatz 85 Gew.-% und stagniert auf diesem Niveau auch bei längeren Reaktionszeiten.

Im Vergleich zu anderen Harzen ist nur ein sehr geringer Teil der Abbauprodukte des untersuchten Melamin-Formaldehyd-Harzes bei 250 °C und 0.01 mbar destillierbar (Abb. 9.3).

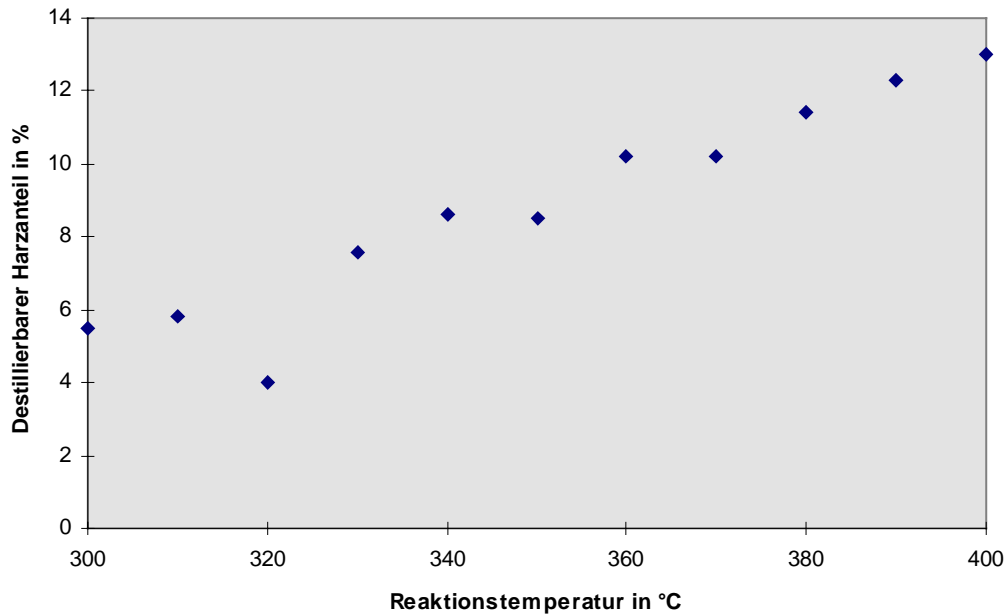


Abb. 9.3. Destillierbarer Anteil eines vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Wasserstoffdonor: Tetralin; Reaktionsdauer: 5 h.

Wegen des bei 400 °C Reaktionstemperatur erreichbaren Höchstwertes für den destillierbaren Anteil von nur 13 Gew.-% schien der Versuch, die Abbauprodukte gaschromatographisch zu analysieren als wenig aussichtsreich.

Durch Zusatz von Ethanolamin ließ sich die Abbautemperatur nicht senken, es wurde nur eine geringe Beschleunigung der Reaktion beobachtet. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei den unter den Abbaubedingungen stattfindenden Kondensationsreaktionen des Melamins bereits Ammoniak freigesetzt wird, das die Reaktion beeinflusst. Eine weitere Zugabe von Aminen bringt daher keine oder nur geringe Vorteile.

10 Hydrogenolytischer Abbau von anderen vernetzten Polymeren

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Hydrogenolyse mit Tetralin zu prüfen, wurden einige weitere Duroplaste hydrierend gespalten. Hierfür wurden sowohl technische als auch Modellharze eingesetzt. Auf die Optimierung der Reaktionsparameter wurde dabei verzichtet, da nur die prinzipielle Anwendbarkeit des Verfahrens geprüft werden sollte. Alle Abbauprobversuche wurden bei 410 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 5 h. Ansonsten wurde vorgegangen, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 10.1 zusammengefaßt.

Tab. 10.1. Spaltung verschiedener vernetzter Harze bei der Hydrogenolyse mit Tetralin bei 410 °C; Reaktionsdauer: 5 h.

Harzart	Bezeichnung nach DIN 7708	Füllstoffe	Umsatz bezogen auf Harzmasse (%)
Phenol-Formaldehyd- Harz	Typ 31	40 % Holzmehl 15 % Kreide	122
Melamin-Formaldehyd- Harz	Typ 152	25 % Cellulose 21 % Kreide	95
Melamin-Phenol- Formaldehyd-Harz	Typ 181.5	30 % Cellulose 16 % Kreide	98
Epoxidharz		55 % Kreide 10 % Glasfaser	74
Epoxidharz		50 % Glasmehl 15 % Kaolin	91
Mit Polystyrol vernetzter ungesättigter Polyester		keine	> 99
Mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol		keine	> 99

Der auf die Harzmasse bezogene Umsatz von 122 Gew.-% beim Phenol-Formaldehyd-Harz Typ 31 erklärt sich dadurch, daß das als Füllstoff eingesetzte Holzmehl ebenfalls abgebaut wurde. Daher ist die Spaltung der in den Harzen Typ 152 und Typ 181.5 enthaltenen Cellulose ebenfalls anzunehmen. Durch Optimieren der Reaktionsbedingungen wäre es sicherlich möglich, die Umsätze noch zu steigern.

Zusätzlich wurde die Abbaubarkeit eines Diandiglycidylethers untersucht, der mit einem Hexahydrophthalsäure- bzw. mit einem Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid modifiziertem Novolak gehärtet wurde^{42,43}). Auch diese Epoxidharze konnten bei 360 °C und einer Reaktionsdauer von 5 h zu mehr als 99 % in tetralinlösliche Bestandteile gespalten werden.

11 Diskussion

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die hydrierende Spaltung mit Wasserstoffdonoren wie Tetralin oder 9,10-Dihydroanthracen auf eine breite Palette von vernetzten Polymeren erfolgreich anwendbar ist. Harze, die sich durch die Hydrogenolyse nicht spalten lassen, wurden bisher nicht gefunden. Damit steht ein rohstoffliches Recyclingverfahren zur Verfügung, mit dem durch den Abbau von Polymerstrukturen sogenanntes „künstliches Rohöl“ oder Syncrude hergestellt werden kann, dessen Aufarbeitung zu petrochemischen Basischemikalien in Raffinerien möglich ist.

Im Vergleich zur Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, die zur Zeit nur mit füllstoff- und halogenfreien thermoplastischen Kunststoffen durchgeführt wird, läßt sich die hydrierende Spaltung mit Wasserstoffdonoren bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und geringeren Drücken auch mit Duroplasten durchführen, was einerseits zu einer Energieersparnis führt, und andererseits die Verwendung von weniger aufwendigen Reaktionsapparaturen gestattet. Die Anwesenheit von halogenierten Verbindungen stört dabei nicht. Bei Verwendung von 9,10-Dihydroanthracen läßt sich die Hydrogenolyse auch drucklos durchführen.

Der Mechanismus der Hydrogenolyse beruht auf der homolytischen Spaltung von Bindungen im Harzgerüst durch thermische Anregung. Die entstehenden Radikale werden dann durch Aufnahme von Wasserstoff von einem Donormolekül wie Tetralin oder 9,10-Dihydroanthracen abgesättigt. Nur bei vernetzten ungesättigten Polyestern ist kein Wasserstoffüberträger für den Harzabbau erforderlich; die wichtigste Reaktion, die hier bei etwa 270 °C zu niedermolekularen Spaltprodukten führt, ist die β -Spaltung der Esterbindung. Es handelt sich also um eine Pyrolyse. Bei 210 °C können vernetzte ungesättigte Polyesterharze auch mit Aminen wie z.B. Ethanolamin aminolytisch zu etwa 95 Gew.-% in lösliche Verbindungen überführt werden.

Durch den Zusatz von Ethanolamin kann die hydrierende Spaltung von vernetzten Kunststoffen bereits bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Der Abbau des Harzgerüsts erfolgt also dann eine Kombination von Aminolyse und Hydrogenolyse.

So verläuft beispielsweise bereits bei 280 °C die Spaltung von Epoxidharzen unter Zusatz von Ethanolamin, während ohne Amin mit Tetralin allein mindestens 320 °C erforderlich sind. Dabei wird die Bildung von pechähnlichen Rückständen vollständig verhindert. Von großen Vorteil ist außerdem die Tatsache, daß die Werkstoffe nicht vorher gemahlen werden müssen. Es können also auch größere Teile wie Flachbaugruppen oder Gehäuse in das Recycling eingebracht werden. Das eröffnet die Möglichkeit, wertvolle Verstärkungsstoffe wie Glas- und insbesondere Kohlefasern oder Kupferkaschierungen unzerstört und ohne Verunreinigungen zurückzuerhalten.

12 Experimenteller Teil

12.1 Herstellung der Modellharze

Herstellung eines mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharzes^{44a)}

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühler wurden 45.6 g (0.2 mol) Bisphenol-A und eine Lösung von 15 g NaOH (0.375 mol) in 150 ml Wasser vermischt. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 50 °C erhitzt, und unter Rühren wurden 29.0 g (0.314 mol) Epichlorhydrin auf einmal zugegeben. Die Temperatur wurde dann binnen 20 min auf 95 °C erhöht und 40 min lang konstant gehalten. Der Rührer wurde danach abgeschaltet, worauf sich das Harz absetzte. Die wäßrige Oberschicht wurde abdekantiert und das Harz mit 150 ml destilliertem Wasser von 90 °C unter Rühren gewaschen. Nach Ausschalten des Rührers konnte das Waschwasser wieder abdekantiert werden. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Der Rückflußkühler wurde dann durch einen absteigenden Kühler ersetzt und das restliche Wasser bei 150 °C und 25 mbar abgezogen. Die Erweichungstemperatur des so erhaltenen Harzes lag bei etwa 75 °C.

Zum Aushärten wurden 12 g fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid in 40 g des Harzes bei 120 °C eingerührt. Diese Mischung wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und im Vakuumtrockenschrank 2 h bei 180 °C ausgehärtet. Nach dem Abkühlen konnte die Aluminiumfolie vorsichtig abgezogen und das Harz unter einem Tuch mit einem Hammer zerkleinert werden.

Herstellung eines Phenol-Formaldehyd-Harzes^{44b)}

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Thermometer wurden 50 g Phenol (0.53 mol), 57.2 ml 37-proz. wäßrige Lösung (0.82 mol) von Formaldehyd und 2.5 g $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 2 h unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Dann wurde die

Mischung durch Zugabe von 10 proz. Schwefelsäure auf einen pH von 6-7 gebracht. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt und das Wasser bei 50 mbar abgedampft, wobei 70 °C nicht überschritten wurden. Nach etwa 5 h war die Vorkondensation beendet, was daran zu erkennen war, daß eine entnommene Harzprobe zu einer festen, nicht mehr klebrigen Masse erstarrte. Zum Vermeiden einer vorzeitigen Aushärtung des Harzes im Kolben wurden nun alle 30 min Harzproben entnommen. Nach etwa 5 h Kondenswasserabzug unter allmählichem Erhöhen der Temperatur auf 100 °C wurde das gelbliche, viskose Kondensat auf eine Aluminiumfolie ausgegossen, wo es erstarrte. Das noch schmelzbare Resitol wurde unter einem Tuch mit einem Hammer zerkleinert und 2 h bei 150 °C im Vakuumtrockenschrank zu einem unlöslichen und unschmelzbaren Resit ausgehärtet.

Herstellung eines mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyesters^{44c)}

In einen 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Stickstoffleitung, Thermometer und absteigendem Kühler mit Vakuumvorstoß wurden 80 g (1 mol) 1,2-Propandiol, 49 g (0.5 mol) Maleinsäureanhydrid, 74 g (0.5 mol) Phthalsäureanhydrid und 37 mg (0.4 mmol) Hydrochinon eingefüllt. Danach wurde die Apparatur evakuiert und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Es wurde auf 180 °C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 140 °C wurde der Ansatz mit 104 g (0.96 mol) Styrol versetzt und mit einem Wasserbad abgekühlt. Zur Härtung wurden 10 g dieser Polyesterlösung mit 0.1 g (0.4 mmol) Dibenzoylperoxid für 2 h auf 80 °C erwärmt.

Herstellung eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols^{44d)}

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Stickstoffleitung wurden 250 mg Polyvinylalkohol in 150 ml destilliertem Wasser bei 50 °C gelöst. Hierzu wurde unter Rühren eine Lösung von 0.25 g (1.05 mmol) Dibenzoylperoxid in 25 ml (0.22 mol) entstabilisiertem Styrol und 2 ml (7 mmol)

entstabilisiertem Divinylbenzol gegeben. Die erhaltene Emulsion wurde auf 90 °C erhitzt und 8 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Wasser abdekantiert und das Perlpolymerisat zweimal mit Methanol gewaschen. Darauf wurde noch einmal 2 h in 200 ml Methanol gerührt. Nach dem Absaugen wurde das Polymere im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Herstellung eines ausgehärteten Melamin-Formaldehyd-Harzes^{44e)}

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden 63 g (0,5 mol) Melamin und 162 g (2 mol) einer 37-proz. wäßrigen Formaldehydlösung vorgelegt. Die wäßrige Suspension wurde unter Rühren mit 20-proz. wäßriger NaOH auf einen pH von 8,5 eingestellt. Die Mischung wurde dann innerhalb von 10 min auf 80 °C erhitzt, wobei im Bereich von 70-80 °C vollständige Lösung eintrat. Durch tropfenweise Zugabe von 20-proz. NaOH wurde der beim Aufheizen auftretende pH-Abfall der Lösung kompensiert. Um den Endpunkt der Reaktion erkennen zu können, wurde nach 90 min Kondensationszeit eine Probe von 2 ml der Reaktionslösung entnommen, auf Raumtemperatur gekühlt und mit 2 ml destilliertem Wasser versetzt, wobei sie sich trübte. Daraufhin wurde der Reaktionsansatz abgekühlt.

Das Wasser wurde bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt, anschließend wurde das erhaltene Vorkondensat für 2 h auf 150 °C erhitzt und dadurch vernetzt.

12.2 Synthese von 7H-Benz[de]anthracen

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr wurden in 500 ml über Molekularsieb 4 A getrocknetem Diethylether 50.40 g (0.38 mol) AlCl_3 gelöst²⁴⁾. Dazu wurden vorsichtig 7.20 g (0.19 mol) LiAlH_4 gegeben. Innerhalb von 10 min wurden 25.00 g (0.11 mol) Benzanthron eingetragen und 30 min unter Rückfluß gekocht. Der Kolben wurde dann mit Eiswasser gekühlt und die Mischung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis

sich kein Wasserstoff mehr entwickelte. Darauf wurde 20-proz. Schwefelsäure zugegeben, bis sich der Aluminiumhydroxidniederschlag auflöste. Im Scheidetrichter wurde dann getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Die Aufbewahrung erfolgte unter Stickstoff.

Ausbeute: 11.4 g (49.2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 81 °C (Literaturwert²⁴): 83.5-84.5 °C)

12.3 Instrumentarium

MALDI-MS-Messungen

Die Messungen wurden mit einem Kratos Kompact MALDI 3-Gerät durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von 5 mg Abbauprodukt und 5 mg 2,5-Dihydroxybenzoesäure als Matrix in 1 ml Tetrahydrofuran hergestellt. Die Lösung wurde auf einen Metallträger aufgetropft und das Lösungsmittel verdampft. Der Probenträger wurde anschließend in das MALDI-Massenspektrometer eingesetzt, die Probenkammer evakuiert und die Messung vorgenommen.

Gaschromatographische Messungen

Es stand ein Gaschromatograph der Firma Carlo Erba Strumentazione vom Typ HRGC 5160 mit Flammenionisationsdetektor zur Verfügung. Die Kapillarsäule DB-5 war ein Produkt von J&W Scientific Products GmbH. Als Trägergas wurde Helium der Reinheit 4.6 mit einem Durchsatz von 2.2 ml/min, gemessen bei Raumtemperatur, verwendet.

Für die GC/MS-Messungen wurde ein GCMS-QP 5000 der Firma Shimadzu eingesetzt mit einer 60 m DB-5 ms-Kapillarsäule der Firma Restek. Helium der Reinheit 4.6 diente als Trägergas.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Kohlefasern wurden zunächst in einer Sputteranlage des Typs Balzer 07-120B im Vakuum mit einer Goldschicht bedampft. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden anschließend mit einem Mikroskop vom Typ Camscan III der Firma Cambridge Scanning Corp. Ltd. angefertigt.

12.4 Bestimmung von Glührückständen

Zur Bestimmung von Glührückständen wurde nach DIN ISO 3451 vorgegangen. Drei leere Porzellantiegel wurden 30 min im Muffelofen bei 550 °C geglüht, im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen. Dann wurde in jeden Tiegel etwa 1 g Harzprobe gegeben und genau gewogen. Die Tiegel wurden über einem Bunsenbrenner erhitzt, bis sich kein Rauch mehr bildete. Dann wurde sie im Muffelofen 2 h bei 550 °C geglüht und nach dem Abkühlen im Exsikkator ausgewogen.

12.5 Technische Harze

Die in Tab. 12.1 mit ihren Zusammensetzungen aufgeführten technischen Harze waren allesamt Produkte der Bakelite AG. Ein Anteil von jeweils etwa 5 Gew.-% bestand aus Verarbeitungshilfsmitteln, über die vom Hersteller keine Auskunft gegeben wurde. Durch zweistündiges Härten in einer Presse bei 150 °C wurden die Harze vernetzt.

Tab. 12.1. Zusammensetzungen der technischen Harze der Bakelite AG.

Harzart	Bezeichnung nach DIN 7708	Füllstoffe	Harzgehalt (%)
Phenol- Formaldehyd-Harz	Typ 31	15 % Kreide 40 % Holzmehl	40
Melamin- Formaldehyd-Harz	Typ 152	25 % Cellulose 21 % Kreide	49
Melamin-Phenol- Formaldehyd-Harz	Typ 181.5	30 % Cellulose 16 % Kreide	49
Epoxidharz		55 % Kreide 10 % Glasfaser	30
Epoxidharz		50 % Glasmehl 15 % Kaolin	30

Herstellung eines halogenfrei flammwidrigen Leiterplattenbasis- materials der Siemens AG¹⁴⁾

Zur Herstellung dieses glasfaserverstärkten Epoxidharzformstoffes wurde ein epoxidiertes Novolak mit einer Funktionalität von etwa 3,6 mit Polypropanphosphonsäure so modifiziert, daß eine Restepoxidfunktionalität von 2,6 resultierte. Von dem so erhaltenen Novolak wurden 67 Masseteile zusammen mit 33 Masseteilen Polyaminoarylisocyanurat als Härter in einer Mischung aus 60 Gew.-% Methylethylketon und 40 Gew.-% Dimethylformamid gelöst. Ein mit dieser Lösung getränktes Glasfasergewebe wurde zu Prepregs verarbeitet, und aus den Prepregs wurde bei 180 °C durch zweistündiges Härten in einer Presse das Leiterplattenbasismaterial hergestellt.

Herstellung eines aminisch gehärteten, kohlefaserverstärkten Epoxidharz-Formstoffes

20 Masseteile Methanphosphonsäurediglycidylester, 20 Masseteile Bisphenol-F-diglycidylether, 25 Masseteile epoxidierter Novolak, 10 Masseteile Butandiol diglycidylether und 25 Masseteile Diaminodiphenylmethan wurden nach dem Resin Transfer Molding (RTM)-Verfahren in eine Plattenform gefüllt, die etwa 60 Gew.-% Kohlefasern in Form eines unidirektionalen Geleges enthielt. Die Platte wurde bei 160 °C 5 h gehärtet.

13 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der hydrierenden Spaltung gehärteter duroplastischer Kunststoffe mit verschiedenen Wasserstoffdonoren. Als Duroplaste wurden Epoxidharze, Phenol-Formaldehyd-Kondensate, Melamin-Formaldehyd-Harze und ein mit Styrol vernetzter ungesättigter Polyester eingesetzt. Als Wasserstoffdonor diente vorwiegend Tetralin; in manchen Fällen kann die Reaktion mit einem Amin beschleunigt werden. Die Abbaubedingungen wurden optimiert, die entstandenen Spaltprodukte gaschromatographisch untersucht und Reaktionsmechanismen für die Hydrogenolyse diskutiert.

1. Ein mit Phthalsäureanhydrid gehärtetes Epoxidharz ließ sich bei einer Temperatur von 350 °C und einer Reaktionsdauer von 2 h mit Tetralin als Wasserstoffdonor zu 79 Gew.-% in tetralinlösliche Verbindungen spalten. Bei dem unlöslichen Rückstand handelte es sich zum überwiegenden Teil um Phthalsäureanhydrid und nur zu weniger als 1 Gew.-% um Hydrierbitumen. Mit Hilfe der Gaschromatographie wurden sowohl die Ausbeuten der wichtigsten Spaltprodukte wie Phenol, p-Isopropylphenol und Phthalsäureanhydrid bestimmt als auch der Wasserstofftransfer an die Harzmatrix quantifiziert. Es zeigte sich dabei, daß die Menge des übertragenen Wasserstoffs bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen unabhängig vom Wasserstoffdonor ist. Daraus konnte gefolgert werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der hydrierenden Spaltung durch thermische Anregung bedingte homolytische Bindungsbrüche im Harz sind. Bei Abbauprobungen mit Indolin als Wasserstoffüberträger konnten im Vergleich zu Tetralin nicht nur die Reaktionstemperatur und -zeit gesenkt werden, sondern das Entstehen von verkohlten Rückständen völlig verhindert werden. Diese Effekte sind auf den Einfluß der Aminogruppe im Indolin zurückzuführen. Entsprechend konnte das Harz unter Verwendung eines Gemisches von Tetralin und Ethanolamin (50/50)(w/w) schon bei 280 °C und einer Reaktionszeit von 17 h zu 99 Gew.-% in lösliche Spaltprodukte überführt werden. Auch in Gegenwart von Aminen ist allerdings die Anwesenheit eines Wasserstoffdonors erforderlich; es handelte sich dabei also nicht um eine reine Aminolyse.

2. Ein beidseitig kupferkaschiertes Leiterplattenmaterial auf Basis eines mit Polyaminoarylisocyanurat gehärteten Epoxidharzes konnte ungemahlen bei 350 °C und einer Reaktionsdauer von 3 h mit Tetralin als Wasserstoffdonor zu über 99 Gew.-% des Harzgehaltes in lösliche Produkte gespalten werden. Unter Zusatz von Ethanolamin erfolgte die Spaltung bereits bei 280 °C in einer Reaktionszeit von 20 h quantitativ. Mit 9,10-Dihydroanthracen konnte die Hydrogenolyse bei 315 °C unter Rückfluß durchgeführt werden, so daß kein Druckbehälter benötigt wurde. Das Kupfer und die Glasfasermatten konnten dabei ohne Verunreinigungen zurückgewonnen werden. Die wichtigsten destillierbaren Abbauprodukte wie Phenol, o-Kresol, p-Kresol und 2,4-Diaminotoluol wurden identifiziert und quantitativ bestimmt. Ein Reaktionsmechanismus, der auf homolytischen Bindungsbrüchen im Harzgerüst und der nachfolgenden Absättigung der entstandenen Radikale durch Übertragung von Wasserstoff beruht, wurde vorgeschlagen.
3. Ein mit Kohlefasern verstärktes Epoxidharz wurde bei 340 °C 5 h der Hydrogenolyse mit Tetralin unterworfen und in lösliche Produkte überführt. Die Kohlefasern verhielten sich dabei inert und konnten unversehrt zurückerhalten werden. Weder unter dem Licht- noch unter einem Rasterelektronenmikroskop wurden Beschädigungen festgestellt. Die Zugfestigkeit der Fasern wies mit 3950 MPa praktisch den gleichen Wert auf wie die der zur Herstellung des Formstoffs eingesetzten Kohlefasern.
4. Ein ungemahlenes technisches Leiterplattenmaterial, das durch Einbau von Tetrabrombisphenol-A flammwidrig eingestellt war, ließ sich bei 340 °C und einer Reaktionsdauer von 5 h mit Tetralin hydrierend spalten. Um festzustellen, wieviel Bromwasserstoff sich bei dieser Reaktion entwickelt, wurde Tetrabrombisphenol-A der Hydrogenolyse unterworfen und der entstehende Bromwasserstoff titriert. Dabei zeigte sich, daß das Material bei 350 °C zu 99 % dehalogeniert werden kann. Der Bromwasserstoff kann durch Zusatz von Calciumoxid bei der Hydrogenolyse gebunden werden.

5. Ein ausgehärtetes Phenol-Formaldehyd-Harz wurde bei 410 °C in 5 h zu 97.4 Gew.-% in lösliche Verbindungen gespalten. Die wichtigsten destillierbaren Spaltprodukte wurden quantitativ bestimmt. Durch die relativ hohe Reaktionstemperatur stiegen auch die Konzentrationen von Nebenprodukten wie Indan und Inden, die bei der Dehydrierung von Tetralin entstehen können. Mit MALDI-Massenspektrometrie und Gelpermeationschromatographie wurden in den nicht destillierbaren Abbauprodukten oligomere Mehrkernphenole nachgewiesen. Die Spaltung der Methylenbrücken im Harz kann dabei durch einen radikalischen Additions-Eliminierungsmechanismus erklärt werden.

Mit einem Gemisch von Tetralin und Ethanolamin (50/50)(w/w) konnte das Harz schon bei 330 °C und einer Reaktionszeit von 5 h zu 98 Gew.-% in lösliche Verbindungen überführt werden.

6. Ein mit Styrol vernetztes ungesättigtes Polyesterharz wurde bereits in 5 h bei 270 °C quantitativ mit Tetralin gespalten. Es zeigte sich aber, daß unterhalb von 300 °C kaum Wasserstoff auf das Harz übertragen wird, so daß nicht von einer Hydrogenolyse gesprochen werden kann. Der zur Harzspaltung führende Mechanismus beruht vermutlich vorwiegend auf einer β -Spaltung der Esterbindungen. Die wichtigsten Spaltprodukte wie Maleinsäure und Phthalsäure wurden quantitativ bestimmt; Styrol und Ethylbenzol wurden erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb 320 °C als Folge der Depolymerisation der Styrolsequenzen gebildet.

Unter Zusatz von Ethanolamin kann das Harz bereits bei 210 °C zu 95 Gew.-% in lösliche Verbindungen überführt werden, wobei kein Tetralin zugesetzt werden muß, um diesen Umsatz zu erreichen. Es handelt sich hierbei also um eine reine Aminolyse.

7. Die hydrierende Spaltung von Melamin-Formaldehyd-Harzen gelang mit Tetralin bei 350 °C und einer Reaktionsdauer von 4 h mit einem Umsatz von 85 Gew.-%. Auch bei höheren Temperaturen war eine wesentliche Steigerung des Umsatzes nicht möglich, da dann unter Ammoniakabspaltung schwerlösliche Kondensationsprodukte des Melamins wie Melem gebildet wurden.

Durch Zugabe von Ethanolamin gelang es nicht, die Abbautemperatur zu senken.

8. Die allgemeine Anwendbarkeit der Hydrogenolyse von vernetzten Polymeren mit Wasserstoffüberträgern wie Tetralin wurde ferner an einer Reihe von Modellharzen gezeigt. Hierzu dienten mit anhydridmodifizierten phenolischen Härtern vernetzte Epoxidharze und mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol sowie Handelsprodukte wie z.B. ein Typ 31 Phenol-Formaldehyd-Harz, ein Typ 181.5 Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz und verschiedene mit mineralischen Stoffen gefüllte Epoxidharze, wobei meist Umsätze von über 90 Gew.-% erreicht wurden. Auch als Füllstoff verwendetes Holzmehl konnte mit Tetralin in lösliche, aber bisher nicht identifizierte Spaltprodukte überführt werden. Harze, mit denen die hydrierende Spaltung nicht gelingt, wurden bisher nicht gefunden.

14 Literatur

- 1) Anonym
Kunststoffe **88** (1998) 1654
- 2) Plastics recovery in perspective 1994, Hrsg.: Association of Plastics
Manufacturers in Europe (APME), S. 2
- 3) A. Chapelle
Kunststoffe **85** (1995) 1636
- 4) B. Gnauck, P. Fründt
Einstieg in die Kunststoffchemie,
3. Auflage, Hanser Verlag, München, Wien 1991, S. 253-254
- 5) G. Menges, J. Brandrup
Kunststoffe **84** (1994) 114
- 6) H. Sinn, W. Kaminsky, J. Janning
Angew. Chem. **88** (1976) 737
- 7) K. Arai
Macromol. Symp. **135** (1998) 113

- 8) G. Menges, J. Brandrup, W. Michaeli, M. Bittner
Die Wiederverwertung von Kunststoffen,
1.Auflage, Hanser Verlag, München, Wien 1995, S. 451

- 9) A. Pott, H. Broche
Fuel **13** (1934) 91

- 10) D. Braun, R. Steffan
Angew. Makromol. Chem. **92** (1980) 169

- 11) H. Jahn
Epoxidharze
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969, S. 13-64

- 12) A. M. Paquin
Epoxydverbindungen und Epoxydharze,
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958, S. 308-333

- 13) U. Fuhrmann
Kunststoffe **85** (1995) 1630

- 14) Halogenfrei flammwidrige duroplastische Werkstoffe für die Elektronik
Abschlußbericht zum BMBF-Projekt, Förderkennzeichen: 012H90028

- 15) Kunststoff-Handbuch, Band VIII
Hrsg.: R. Vieweg, L. Goerden
Carl Hanser Verlag, München 1973, S. 247
- 16) Kunststoff-Handbuch, Band X
Hrsg.: R. Vieweg, E. Becker
Carl Hanser Verlag, München 1968, S. 135
- 17) R. W. Martin
The Chemistry of Phenolic Resins,
Wiley and Sons Inc., New York 1956, S. 87-117
- 18) A. Knop, W. Scheib
Chemistry and Application of Phenolic Resins,
Springer Verlag, Berlin 1979, S. 28-66
- 19) G. P. Curran, R. Struck, E. Gorin
I. & Ec. Proc. Des. Dev. **6** (1967) 166
- 20) Physical Properties of Chemical Compounds
Advances in Chemistry Series 15, Ed. By the Staff of Ind. and Eng. Chem.,
Publ. June 1955 by Am. Chem. Soc.
- 21) M. Gerst, J. Morgenthaler, C. Rüchardt
Chem. Ber. **127** (1994) 691

- 22) M. Gerst, C. Rüchardt
Tetrahedron Lett. **34** (1993) 7733
- 23) M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, E.B. Campbell, R. Tellgmann
Tetrahedron Lett. **34** (1993) 7729
- 24) B. R. Brown, W. Cummings, G. A. Somerfield
J. Chem. Soc. **3** (1957) 3755
- 25) K. Kindler, K. Lührs
Liebigs Ann. Chem. **685** (1965) 36
- 26) D. Leisegang, J. Stephen
J. Appl. Polym. Sci. **14** (1970) 1961
- 27) M. A. Keenan, D. A. Smith
J. Appl. Polym. Sci. **11** (1967) 1009
- 28) C. Bishop, D. A. Smith
J. Appl. Polym. Sci. **14** (1970) 205
- 29) G. Schomburg
Gaschromatographie
VCH Weinheim 1987

- 30) K. R. Carduner, M. C. Paputa Peck, P. C. Killgoar Jr., R. O. Carter III
Pol. Deg. Stab. **26** (1989) 1
- 31) D. J. Palling, W. P. Jeneks
J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 104
- 32) G. Jander, K. F. Jahr
Maßanalyse
Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York 1989
- 33) K. Hultzsch
Chem. Ber. **74** (1941) 1539
- 34) G. Schiemann, K. Hultzsch
Naturwiss. **35** (1948) 124
- 35) M. Karas
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. **78** (1987) 53
- 36) P. Sivasamy, M. Palaniandavar, C. T. Vijayakumar
Angew. Makromol. Chem. **197** (1992) 1
- 37) R. E. Adams
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20** (1982) 119

- 38) C. T. Vijayakumar, K. Lederer
Makromol. Chem. **189** (1988) 2559
- 39) I. Lüderwald
Pure Appl. Chem. **54** (1982) 255
- 40) L. Costa, G. Camino
J. Therm. Anal. **34** (1988) 423
- 41) H. May
J. Appl. Chem. **9** (1959) 346
- 42) D. Böschel, M. Fedtke
Angew. Makromol. Chem. **239** (1996) 201
- 43) D. Böschel, M. Fedtke
Angew. Makromol. Chem. **220** (1994) 163
- 44 a) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern
Praktikum der makromolekularen organischen Chemie
Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, Mainz, Basel 1971, S. 220
- 44 b) S. 203
- 44 c) S. 188
- 44 d) S. 174
- 44 e) S. 207

Lebenslauf

Name: Arnd-Peter Rudolf
geboren am 17.08.1970 in Schlüchtern

Eltern: Fritz Rudolf, Unternehmer
Renate Rudolf, geb. Lotz

Schulen: 1977-1981 Grundschule
Schlüchtern

1981-1990 Gymnasium
Ulrich von Hutten-Gymnasium, Schlüchtern

Studium: 1990-1995 Technische Universität Darmstadt
Fachrichtung Chemie

1995-1996 Diplomhauptprüfung; Diplomarbeit am
Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt

Dissertation: 1.10.1996-3.7.2000 unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Braun
am Deutschen Kunststoff-Institut